ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

R. FRESENIUS

107. BAND

MIT 82 ABBILDUNGEN IM TEXT.

MÜNCHEN
VERLAG VON J. F. BERGMANN
1936

Z. anal. Chem.

Die Zeitschrift für analytische Chemie
enthält nur Originalaufsätze und selbständige Bearbeitungen,
deren Wiederabdruck gesetzlich nicht erlaubt ist und von der
Verlagsbuchhandlung als Nachdruck verfolgt wird

Printed in Germany

Inhaltsverzeichnis.

Originalabhandlungen.

Seite

Balarew, D., Zur Kenntnis der inneren Adsorption in Salzkrystallen V. 85

Balarew, D. und **Kolarow, N.,** Die Nebelbildung bei der Destillation . 30

Chlopin, N. J., Zur Abscheidung von Mangan an der Quecksilberkathode 104

Ciochina, J., Eine neue Methode und ein neuer Apparat zur Bestimmung des spezifischen Gewichts von Flüssigkeiten (mit 1 Abbildung) . 108

Cocosinschi, Al. St., Die Prüfung von Gegenständen auf Galalith oder Horn 197

Deiß, E., Das Verhalten der Überchlorsäure bei analytischen Arbeiten. Zu beachtende Vorsichtsmaßregeln 8

Dubský, J. V. und **Langer, A.,** Zwei neue Universalindikatoren (mit 1 Abbildung) 187

Fischer, Hellmut und **Leopoldi, Grete,** Nachweis und Bestimmung kleiner Zinkmengen mit Dithizon 241

Glassmann, B. und **Rosenblum, D.,** Über eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Linoxyns im Linoleumzement. 2. Mitteilung. Beiträge zur analytischen Methodik und analytische Studien auf dem Gebiete der Betriebstechnik der Linoleum- und Korkindustrie 194

Goubeau, J., Über die Verwendung des Raman-Effektes in der analytischen Chemie. Nachtrag 199

Haase, L. W. und **Gad, G.,** Über die Bestimmung von freiem Chlor in Wasser mit Hilfe von Dimethyl-p-phenylendiamin 1

Hackl, O., Die Explosionsgefahr der Überchlorsäure 385

Hegedüs, M., Über die Mikro- und Halbmikrotrennung und Bestimmung des Natriums und Kaliums 166

Jantsch, G. und **Gawalowski, H.,** Über die potentiometrische Bestimmung der seltenen Erden (mit 5 Abbildungen) 389

Jendrassik, L. und **Polgár, A.,** Makrobestimmung des Kaliums mit Hilfe des Nitritverfahrens 417

Jørgensen, G., Über Phosphorsäurebestimmungen durch Wägung des Molybdänniederschlags 161

Karaoglanov, Z., Systematischer Gang zur Erkennung und Trennung von Anionen (mit 2 Abbildungen) 395

Karjakin, J. V. und **Winogradoff, W. N.,** Über die Anwendung von Berechnungen und nomographischen Methoden für die indirekte Analyse von Gemischen. I. Mitteilung: Gemische von Eisenoxyden mit metallischem Eisen (mit 1 Abbildung) 181

Kauko, Y. und **Mantere, V.,** Die Bestimmung des Kohlensäuredruckes in kleinen Mengen von kohlensäurehaltigen Flüssigkeiten (mit 4 Abbildungen) 81

Kemal, Hikmet, Zur quantitativen Bestimmung des Isopropylalkohols 33

Lewis, D., Über die colorimetrische Bestimmung des Titans in Gegenwart von Bromverbindungen 408

Seite

Lurje, J. J. und **Troitzkaja, M. I.**, Zur Bestimmung von Cadmium in Zinkkonzentraten und metallischem Zink. (Methode der inneren Elektrolyse unter Anwendung einfachster Apparatur.) [Mit 1 Abbildung] 34

Meyer, Julius und **Spormann, W.**, Bemerkung zu der Arbeit von Prof. Dipl. Ing. Deiß: Über das Verhalten der Überchlorsäure bei analytischen Arbeiten 387

Millner, Th. und **Kúnos, F.**, Beiträge zur quantitativen Bestimmung kleiner Arsenmengen neben Wolframsäure (mit 2 Abbildungen) 96

Mutschin, A. und **Pollak, R.**, Direkte Titration von Sulfat mit Bariumchloridlösung unter Verwendung von Natriumrhodizonat als Tüpfelindikator 18

Öhmann, V. und **Laurent, G.**, Verfahren zur interferometrischen Bestimmung von Salpeter in Schwarzpulver (mit 2 Abbildungen) 409

Orlenko, A. F. und **Fessenko, N. G.**, Zur Frage der Anwendung der Pikrinsäure bei der qualitativen mikrochemischen Analyse (mit 9 Abbildungen) 411

Palmqvist, Sven, Einige Bemerkungen über die quantitative Kieselsäurebestimmung in Quarziten durch Abrauchen mit Fluorwasserstoffsäure 100

Pirtea, Th. I., Die Lanthan-Bestimmung mit Hilfe von o-Oxychinolin 191

Ripan-Tilici, Raluca, Eine neue konduktometrische Methode zur Bestimmung von Selenocyaniden (mit 1 Abbildung) 111

Sichert, K. und **Bleyer, B.**, Die Bestimmung von Glucose, Maltose und Dextrin in Zuckergemischen (mit 1 Abbildung) 328

Strebinger, R. und **Ortner, G.**, Zur Trennung des Wismuts vom Cadmium 14

Strohecker, R., Ein neuer Weg zur Ermittlung der Angriffslust (Aggressivität) von Wässern 321

Szebellédy, L. und **Jónás, J.**, Kalium-Nachweis mit Traubensäure . . 114

Szebellédy, L. und **Tanay, St.**, Beiträge zum Nachweis der Borsäure mit Alizarin 26

Szebellédy, L. und **Tanay, St.**, Mikromethode zur Bestimmung der Säurezahl des Ricinusöles (mit 1 Abbildung) 269

Tananaeff, N. A., Zum Nachweis von Mangano-Ion 343

Tananajew, Iw. und **Dawitaschwili, E.**, Die Anwendung von Zinnamalgam in der chemischen Analyse 175

Tananajew, Iw. und **Djaparidze, E.**, Zur potentiometrischen Titration von Kalium (mit 4 Abbildungen) 347

Tananajew, Iw. und **Georgobiani, M.**, Die Bestimmung von Zink mit Hilfe eines Adsorptionsindikators 92

Wolf, L., Zur Potentiometrie mittels mehrerer in Serie geschalteter Elektrodenpaare (mit 5 Abbildungen) 338

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen. Apparate und Reagenzien.

Von

H. Brückner. W. Dehio. R. Fresenius. P. Haas. H. Hölemann. R. Klockmann. A. Schleicher.

Literatur (P. Wulff. W. Kordatzki. K. Schultze. W. Świetoslawski) 41

Seite

Destilliertes Wasser (B. Siede. J. Thomann und A. Kälin. R. G. Vuillemin. F. G. Straub. A. H. Hale und F. D. Tuemmler) [mit 1 Abbildung] 43

Destillation (F. M. Schertz. O. S. Rask, E. Kaplan und H. C. Waterman. T. L. Mc Namara) [mit 1 Abbildung] 44

Filtration (Schott & Gen. J. Królikowski. P. Karrer und K. Schöpp) 44

Extraktion (L. S. Grant jun. und W. M. Billing. W. A. La Lande jun. und E. C. Wagner. C. A. Marlies und V. K. La Mer) [mit 2 Abbildungen] 45

Schmelzpunktsbestimmungen (M. Mezener und S. Wehrli. C. F. Linström) [mit 1 Abbildung] 46

Laboratoriumserfahrungen mit Geräten für Schmelzpunktsbestimmungen sowie mit Druck-, Dampfdruck- und Thermoregulatoren (P. C. Henriquez) 47

Gleichgewichtsuntersuchungen in konzentrierten Lösungen bei tiefen Temperaturen (A. Lalande) 47

Dichte (G. R. Clemo und A. Mc Quillen. J. Bobin. J. D. Bernal und D. Crowfoot. J. M. Clavera und F. M. Martín. R. Scharf) [mit 1 Abbildung] 116

Gase (Comité Central des Houillères de France. F. Lieneweg. P. K. Ssakmin. E. König. H. H. Schrenk, S. J. Pearce und W. P. Yant. H. A. J. Pieters, K. Penners und W. Geel. J. W. Lang. J. R. Branham. C. M. Jephcott. R. N. Evans und J. E. Davenport. W. J. Wiley. A. Horn und E. Jakuba. Überwachungsstelle für Brennstoff- und Energiewirtschaft auf Eisenwerken des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute. G. Neumann. L. C. Kemp jun., J. F. Collins jun. und W. E. Kuhn. H. Alterthum und R. Rompe) [mit 1 Abbildung] 118

Colorimetrie (Th. W. Schmidt. F. Dreckter. W. S. Ferguson. M. Witte) 126

Lichtmessung (P. W. Danckwortt und E. Jürgens. J. Eisenbrand. G. Kögel. H. Naumann. R. Lassé) 127

Brechungsvermögen (A. Mayrhofer, J. L. Sheldon. P. Cohen Henriquez) 128

Polarographie (A. Winkel und G. Proske. M. Shikata, G. Semerano. F. G. Jahoda. J. Pech. W. Podroužek. P. Herasymenko und I. Šlendyk. J. Sládek und M. Lipschütz. R. Brdička. E. Hamamoto. K. Suchý und L. Schwaer. M. Tokuoka und J. Ružička. M. Tokuoka. D. Ilcovič. W. Kemula und B. Wenigerówna. G. Semerano. V. Majer) [mit 3 Abbildungen] 129

Viscositätsmessung (O. Fitzsimons. C. C. Mason. Fa. A. Gallenkamp & Co. F. M. Lidstone. W. Linke) 136

Maßanalyse (O. M. Lidwell und R. P. Bell. H. F. Lanner. I. M. Kolthoff. K. Fajans und T. Erdey-Grúz) 138

Literatur (Landolt-Börnstein. W. A. Roth und K. Scheel. K. Fajans und J. Wüst) 200

Apparate (P. Walter. J. H. Brunn. H. Schanz. W. F. Bruce. W. Bach. K. Suzuki. F. E. Raurich-Sas. E. Busse und P. Görlich. A. H. Furnstal. J. M. Voith. G. B. Bachman. J. Hudig) [mit 3 Abbildungen] 201

Seite

Thermoelektrische Pyrometer in der Laboratoriumspraxis (A. S. Basilewitsch) 205

Quantitative Spektralanalyse (H. Kaiser. G. Scheibe und A. Rivas. J. van Calker und A. Pittoni) 352

Universalebullioskop (W. Świetoslawski) 420

Gerät zur Bestimmung des Volumgewichts von festen Körpern (W. N. Welsowski) 420

Manometer (S. Palkin. G. Mönch. G. B. Bachman) [mit 3 Abbildungen] 421

Thermostat für Temperaturen von 5 bis 20° (L. M. Pidgeon) . . 423

Thermoregulatoren (C. C. Coffin. A. Raignier. W. L. Walsh und N. A. Milas) 423

Verschiedene Methoden zur Prüfung von Thermoelementen sowie der Rohmaterialien für diese (W. F. Roeser und H. T. Wensel. W. A. Gatward. W. F. Roeser, A. I. Dahl und G. J. Gowens. B. Brenner) 423

Elektroanalyse, Polarographie, Potentiometrie (J. A. Atanasiu und M. Babor. J. Heyrovský. K. Abresch. Vl. Majer. J. Heyrovský und S. Berezický. J. A. Atanasiu und A. J. Velculescu) 424

Möglichkeit einer Identifizierung organischer Substanzen durch den Mischschmelzpunkt (G. Lock und G. Nottes) 429

Volumetrische Bestimmung der Verdampfungsgeschwindigkeit (L. A. Wetlaufer und J. B. Gregor) 429

Gültigkeit der Abreißmethode zur Bestimmung von Oberflächenspannungen (J. E. Verschaffelt. W. Dekeyser) 430

Wesen und Bedeutung des Stimulus bei der Niederschlagsbildung (N. P. Smirnov) 430

Ermittlung der zweiten Dissoziationskonstante der Kohlensäure (O. Weider) 431

Über einen „Mikrohärteprüfer" für Mineralien (H. C. Hodge und J. H. Mc Kay) 431

Verfahren zur Extraktion von Gasen aus Metallen (L. Moreau, G. Chaudron und A. Portevin) 431

Reaktion zwischen Titan und Mangan einerseits, Wasserstoffsuperoxyd andererseits in alkalischem Medium (L. E. Porter und G. N. Cade jun.) 432

Kompendiöse Versuchsanordnung zum elektroskopischen Nachweis von gelbem Phosphor neben Tetraphosphortrisulfid (W. D. Treadwell und Ch. Beeli) 432

Haltbarkeit von Natriumhypobromitlösungen (J. Palmén) . . . 432

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

W. Dehio. R. Fresenius. P. Haas. K. Schröder.

Literatur (O. Brunk) 47

Analysengang ohne Anwendung von Ammoniumsulfid (A. J. Scheinkmann) 48

Bestimmung von Sauerstoff in Stahl (G. I. Weinberg und S. Beninson. H. Schenck, W. Riess und E. O. Brüggemann. P. I. Kirillow) 50

Seite

Schnellmethode zur Bestimmung des Siliciums im Ferrosilicium (P. I. Kirillow. E. Schlumberger) [mit 1 Abbildung] . . . 51

Mikrochemie (P. Krumholz und O. Kruh. S. Augusti. J. V. Dubský, A. Okáč und J. Trtílek. N. S. Poluektoff. A. S. Komarowsky und N. S. Poluektoff. F. Feigl. A. Brukl. R. Schwarz und H. Giese. L. M. Dennis. H. Raudnitz und E. Stein. J. V. Dubský und E. Wagner. E. S. Burkser und M. L. Kutschment. R. Ciusa und A. Terni. E. Storfer. F. Hecht und R. Reissner. P. Rây und M. K. Bose. Ch. Cimerman und P. Wenger. I. M. Korenman. C. J. van Nieuwenburg und Fräulein H. B. Blumendal. G. Walden, L. Hammett und S. Edmonds. B. Bullock und P. L. Kirk. P. L. Kirk. G. Jander und J. Harms) [mit 1 Abbildung] . . 276

Literatur (H. Biltz. R. Durrer) 360

Nachweis und Bestimmung des Eisens (B. S. Sharma. E. Kahane. Marshall Holmes. E. Montignie. C. A. Elvehjem und E. B. Hart. G. W. Leeper. C. A. Elvehjem. R. Stugart. L. Szegö und B. Cassoni. L. de Brouckère und A. E. Gillet. M. Bertiaux. H. A. Daniel und H. J. Harper. L. Urbanyi) 360

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

Von

W. Dehio. W. Dick. R. Fresenius. Lina Keil. O. Frhr. v. Lupin.

Literatur (H. Biltz) 433

1. Elementaranalyse.

Elementaranalyse (J. Lindner. M. G. Sevag. M. Dennstedt. I. Marek. W. Davies. W. Zwieg und F. Eck. K. H. Slotta und Joh. Müller. K. H. Slotta und G. Haberland. A. Wahl und J. P. Sisley. J. R. Campbell und Th. Gray. G. A. Burvell und G. G. Oberfell) [mit 8 Abbildungen] 52

Elementaranalyse (J. B. Niederl und R. T. Roth. A. Contardi und C. Ferri. R. Roger und W. B. Mackay. St. D. Wilson und L. H. Sun. W. W. Russell und J. W. Fulton. W. R. Kirner. H. ter Meulen. Mlle. A. Lacourt. K. Schwarz. H. Lieb. E. Coffari. C. Christen. J. Sielisch und R. Sandke. F. Seelig. H. Ch. Goswami und P. B. Sarkar. I. Marek. F. Garelli und B. Saldini. H. Zahnd und H. T. Clarke. N. Strafford und H. Crossley. J. Gauthier. D. D. Hartley) [mit 12 Abbildungen] 205

Nachweis von Stickstoff, Phosphor, Schwefel und Halogen (O. Högl) 221

Bestimmung des elementaren Schwefels (N. L. Allport) 221

Vermeidung der bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen über Kupferoxyd auftretenden Fehler (P. Ssakmin) 221

Elementaranalyse (Y. V. Narayanayya und V. Subrahmanyan. J. M. Shewan. R. A. Osborn und A. Krasnitz. W. H. Kitto. H. M. Chiles. Ch. F. Poe und Margarete E. Nalder. B. Lustig. K. Lesničenko. C. G. Storm) 433

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Pyridin (M. V. Ionescu und H. Slusanschi) 68

Bestimmung der Acidität von Methanol (W. M. Nikitin) 70

Seite

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

R. Fresenius. R. Strohecker.

Untersuchung von Lebensmitteln auf Bleigehalt (B. L. Samuel und H. H. Shockey. H. J. Wichmann, C. W. Murray, M. Harris, P. A. Clifford, J. H. Loughrey und F. A. Vorhes jun. N. W. Schirokow und D. S. Mindlina) . . . 70

Beziehungen zwischen Zellmembran und Rohfaser bei pflanzlichen Lebensmitteln (R. Turnau) 71

Untersuchung von Obstkonserven, Fruchtsäften, Sirupen (F. D. Merrill, C. C. Baymiller und P. F. Nichols. W. Schut. I. Napoli) 138

Beurteilung von Weinbrand- und Rumkonfekt (E. Reuchlin und C. Wilhelm) 139

Untersuchung von Eiern (K. Braunsdorf und W. Reidemeister) 139

Bestimmung der pektolytischen Kraft von Filtrationsenzymen (A. Mehlitz und H. Maaß) 140

Mikrobestimmung des Glycerins auf jodometrischem Wege (F. v. Bruchhausen) 140

Physiologie des Geruchs und Geschmacks von Spirituosen (C. Luckow) 141

Untersuchung von Fleisch (A. Beythien) 141

Untersuchung von Milch und Milchprodukten (L. W. Conn, A. H. Johnson, H. A. Trebler und V. Karpenko. J. Tillmans und R. Strohecker. C. H. Whitnah und H. L. Anderson. J. Pien und J. Baisse. B. Davies) 142

Untersuchung von Fetten und Ölen (F. F. Flanders und Anna D. Truitt. H. Atkinson. M. Goswami und G. L. Basu. R. Klatt und K. G. Margosches. W. J. Wiley und A. H. Gill. J. M. Aas. Colin H. Lea. R. Garnier und S. Sabetay) 143

Untersuchung von Getreide, Mehl und Mehlerzeugnissen (J. Berlie. P. Potel. M. Arpin. P. Nottin. Roger Pannier. J. T. Sullivan. T. C. Taylor, H. H. Fletcher und M. H. Adams. H. C. Gore und H. K. Steele) 147

Literatur (H. Brückner) 368

Untersuchung von Wasser (L. W. Haase. A. Splittgerber. Roger Duroudier. L. van Dam. Guy Barr und A. L. Thorogood. N. J. Ainsworth. H. B. Riffenburg. P. D. Mc Namec. E. Cattelain) 369

Untersuchung von Tee und Kaffee (Th. Mc Lachlan und M. J. Stern. E. B. Hughes und W. Wise) 371

Untersuchung von Früchten (H. D. Poore) 372

Weinsäurebestimmung in Apfelwein (D. W. Steuart) 373

Einige Untersuchungsbefunde von getrockneter grüner Minze (Mentha viridis) (C. E. Sage) 373

Chemische Methode zur Bestimmung des Vitamin C (V. A. Deviatnin und V. M. Dorosenko) 373

Einfluß des Alterns auf die Zusammensetzung des Honigs (H. H. de Boer) 373

Vorkommen von Methylalkohol in Trester- und Fruchtbranntweinen (M. Flanzy) 373

Seite

Bestimmung der bei der Durchgasung benötigten Mittel wie Cyanwasserstoff (O. F. Lubatti) 374

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

H. Brückner. W. Dehio. K. Fresenius. R. Fresenius. O. Frhr. v. Lupin. O. Wehrmann.

Straßenbaustoffe (W. A. Blanchette. A. Riis) 72

Schlammuntersuchung (L. R. Setter) 72

Bestimmung der assimilierbaren Phosphorsäure in Präzipitaten (A. P. Kofmann) 73

Feste Brennstoffe (W. Marcard. K. Bunte, H. Brückner und W. Ludewig. B. Hofmeister. H. Löhr. T. E. Layng und A. W. Coffman. J. H. Lum und H. A. Curtis. T. R. Theron. E. Abolin. W. T. Reid. J. Roberts) [mit 1 Abbildung] . . 73

Bestimmung des Diphenylamingehaltes in rauchlosen Pulvern (St. G. Cook) 77

Benzinkohlenwasserstoffe (C. D. Lowry jun., M. A. Smith und G. B. Murphy. E. W. J. Mardles und H. Moss. T. H. Rogers und B. H. Shoemaker. R. Heinze und M. Marder. A. Sippel. R. N. Donaldson) 150

Kohlenuntersuchungsmethoden (L. S. Kassel und T. W. Guy. W. A. Selvig und W. H. Ode. J. G. King und L. J. Edgcombe. F. W. Schwartz und J. L. Rosenholtz. L. Kaatz und H. E. Richter. E. S. Hertzog) 152

Bestimmung von Sauerstoff in festen Heizstoffen (N. W. Mikulina) 154

Ton und Schamotte (E. Tuschhoff, T. Westberg und Y. Wahlberg) 154

Glas (P. Drawe. A. R. Wood) 156

Holz, Cellulose und Cellulosederivate (G. W. Pucher, H. B. Vickery und C. S. Leavenworth) 157

Literatur (H. H. Weber) 222

Emaille (J. H. Coste und D. C. Garratt. R. H. Burns. C. W. Monier-Williams) 222

Verchromung (Hütter) 223

Acetylen (E. Sauerbrei und W. Scheruhn) 223

Bestimmung des Arsens in Pflanzenmaterialien (R. B. Deemer und J. A. Schricker) 224

Schätzung des Phytinphosphors (R. S. Harris und L. M. Mosher. R. J. Anderson. J. B. Rather. F. Knowles und J. E. Watkin. J. S. Andrews und C. H. Bailey) 224

Über den örtlichen Nachweis und die quantitative Bestimmung von Chlorophyll in Pflanzenteilen (S. Hilpert und H. Hofmeier) 225

Bestimmung sehr kleiner Mengen Aluminium in komplexen Medien und ihre Anwendung auf Vegetabilien (P. Meunier. L. de Brouckère und E. Belcke. A. Boutaric. G. Bertrand und Frau Levy) 226

Bestimmung von Molybdän in Pflanzen und Böden (K. E. Stanfield) 228

Ligninbestimmung bei tiefen Temperaturen und die völlige Hydrolyse von Stroh (R. S. Hilpert und E. Littmann) 230

Seite

Holz (G. J. Ritter und J. H. Barbour. C. A. Lobry de Bruyn. J. Wiertelak und R. Schillak) 231

Reaktion zum Nachweis sulfonierter Lignine (A. Tingle) 234

Holzkonservierung (R. R. Williams. R. L. Peek jun. F. Scurti und G. Drogoul. J. Liese. A. Nowak. F. Peters. A. Rabanus. W. Bavendamm. W. P. K. Findlay. Gäumann. A. J. Kluyver, Hoogland, van den Berge. R. E. Waterman und R. R. Williams. R. E. Waterman, F. C. Koch und W. Mc Mahon) 234

Bodenkunde (G. Vilsmeier und H. Poschenrieder. J. Trischler. G. Vilsmeier. H. Niklas. E. A. Mitscherlich. H. Keller. S. Winogradsky. A. W. Young. A. Jacob. K. Opitz. A. Kuke. H. Neubauer. C. Krügel, C. Dreyspring und W. Heinz. H. Wiessmann, A. Bollmann und F. W. Müller. E. A. Mitscherlich und W. Reimer. E. Knickmann. C. Antoniana und M. Nicolini. P. Rintelen und R. Balks. R. Albert. F. Nydahl. O. Kyas. P. L. Hibbard. G. Rohde. C. Vassiliadis. B. Haritantis. H. J. Harper. P. Köttgen und R. Diehl. H. Egnér. K. Pfeilsticker. Margarethe v. Wrangell. J. v. Csiky. G. Barbier. A. N. Puri. J. Fort. W. Kohlhörster. Th. Seidel. E. Ungerer. G. Deines und R. Kleinschmit. I. A. Denison. M. Trénel und E. Zeiher. H. Janert und J. L. Russell. A. N. Puri. W. F. Kandaurowa. G. John. J. Gollan und C. Christen. U. Springer. I. A. Daji. C. Treschow und E. K. Gabrielsen. N. Bengtsson. A. Němec und A. Koppová. A. Reifenberg und S. Adler. I. H. Hellmers und R. Köhler. V. Gössl. A. v. Nostitz. F. Alten und E. Knippenberg. P. Köttgen. P. Vageler und F. Alten. E. Peyrot. A. Till. P. Kaschinski, L. Kotelnikow und K. Lasarew. P. I. Andrianow) 438

Bestimmung des Naphthalins in Geflügelläusepulver (D. S. Binnington und W. F. Geddes) 455

Mineralöle (R. Heinze und A. Zwergal. E. v. Migray. Deutscher Verband für die Materialprüfungen der Technik. S. H. Bertram. W. Obenaus. M. Fairlie. M. Brutzcus) 457

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

W. Dehio. R. Fresenius. P. Haas. E. Schubert.

Literatur (W. Paul) 78

Bestimmung des Jod- und Kaliumjodidgehaltes in Jodtinktur (W. Awe. E. Beckmann. K. Feist und F. Klatt) 78

Mikrochemie (P. L. Hibbard. W. R. Todd und C. A. Elvehjem. Ardoino Martini und B. Berisso. C. van Zijp. L. Rosenthaler. A. Kofler und J. Geyr. L. Kofler. A. v. Lingelsheim. G. Denigès. A. Kofler. L. Kofler und W. Dernbach. R. Eder. M. Wagenaar. L. van Itallie und M. Le Coultre. A. R. W. E. van der Veen) 291

Untersuchung von Schlafmittelpräparaten (F. Vieböck und K. Fuchs. L. Fuchs. H. Budde. L. Dávid. L. Ekkert. Ch. Morin. G. W. Hargreaves und H. W. Nixon. H. Oettel) . 374

Literatur (E. Spaeth. H. Kaiser) 459

Untersuchung von Jodpräparaten (E. Rupp und G. Hamann. F. Weiß. G. Warnecke. R. Weinland. G. Frerichs. J. Weichherz. F. Hallermann. G. C. Gualdoni. L. W.

Seite

Winkler. P. Fleury und J. Courtois. G. Thomis. C. Stainier und L. Leclercq. K. Schulze. L. Cuny und J. Robert. J. P. Leland und G. L. Foster) 459

Wertbestimmung von Tinkturen (C. Risch) 464

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

H. Brückner. R. Fresenius. P. Haas. Lina Keil. O. Frhr. v. Lupin.

Literatur (K. Hinsberg) 79

Aufschluß biologischer Materialien zum Zweck der Phosphorbestimmung (H. W. Gerritz) 80

Refraktometrische Bestimmung von Proteinen in Seren (M. Paić und Valéria Deutsch) 159

Mikrochemie (R. U. Harwood und Doris Brophy. G. R. Lynch, R. H. Slater und T. G. Osler. A. G. Francis, C. O. Harvey und J. L. Buchan. M. Mousseron. R. Wolff und Mlle. M. Train. Ch. O. Guillaumin. A. Leulier, L. Velluz und H. Griffon. R. Wolff. G. S. Adair und A. B. Keys. J. L. Stoddard. P. Brandt-Rehberg. A. Bolliger. R. H. A. Plimmer. R. H. A. Plimmer und H. J. Page. H. Griffon und M. Buisson. M. Léonardon und M. Delépine. P. L. Kirk. K. Linderstrøm-Lang und H. Holter. W. Roman und L. Pincussen. A. Salvatori. F. Hartner. St. Rusznyák und D. Kellner. I. Bellucci und L. Baldanzi. G. E. Gibbs und P. L. Kirk. K. Šilink. W. R. Bloor. H. Griffon. J. Kamlet. S. Andrews und J. A. Milroy. G. E. Youngburg und G. W. Pucher. H. Steudel und R. Wohinz) [mit 2 Abbildungen] 299

Halbmikrobestimmung von Kohlenstoff in biologischen Flüssigkeiten (T. Osuka. M. Nicloux) [mit 1 Abbildung] 378

Mikrochemie (E. Herzfeld. E. Herzfeld und R. Klinger. E. Steinberger. H. Hotz. O. Folin und A. B. Macallum. O. Folin und Ph. A. Shaffer. R. Brdička. F. Feigl und O. Frehden) 380

Über die Bestimmung von freiem Chlor in Wasser mit Hilfe von Dimethyl-p-phenylendiamin.

Von

L. W. Haase und **G. Gad**, Berlin.

Aus der Preußischen Landesanstalt für Wasser-, Boden- und Lufthygiene, Chem. Abt. II, in Berlin-Dahlem.

[Eingegangen am 22. August 1936.]

Bei der zunehmenden Bedeutung des Chlors zur Behandlung von Wasser und Abwasser sind einwandfreie Verfahren zum Nachweis und zur Bestimmung des freien Chlors für den störungsfreien Betrieb unerläßlich. Sein Nachweis durch seine Farbe und seinen kennzeichnenden Geruch, mit dessen Hilfe man zwar noch 0,1—0,3 *mg/l* erkennen kann, reicht für den praktischen Betrieb nicht aus. Besser ist der Nachweis mit Jodkaliumstärke, der jedoch für Chlor nicht spezifisch ist, weil auch andere oxydierende Stoffe, z. B. Brom, Ozon, Wasserstoffsuperoxyd, manche Oxyde des Stickstoffs u. a. die gleiche Blaufärbung hervorrufen. Nach J. W. Ellms und S. J. Hauser (1) liegt die unterste Nachweisbarkeitsgrenze für Chlor mit Hilfe von Jodkaliumstärke bei 0,03 *mg/l*; nach Bergmann (2) dagegen bei 0,05 *mg/l* Chlor. Mit der zunehmenden Bedeutung, die der Bestimmung des freien Chlors im Wasser und Abwasser zukommt, ist auch dieses Verfahren des Chlornachweises wesentlich verbessert worden.

Nach Wo. Olszewski (3) und J. Tillmans (4) leidet der Nachweis mit Jodkaliumstärkelösung unter der Störung durch Eisen- und Manganverbindungen, die fast immer in natürlichen Wässern vorhanden sind. Selbst die von A. Gärtner empfohlene Essigsäure ist kein Schutz gegen die allein durch Eisen und Mangan hervorgerufene Blaufärbung. Besser soll sich nach L. Grünhut (5) ein Zusatz von Phosphorsäure bewähren. Am besten soll man ohne Ansäuern mit Kaliumjodid und Stärkelösung freies Chlor bis zu 0,1 *mg/l* an der Blaufärbung erkennen können, sofern störende Stoffe fehlen. Zu erwähnen ist schließlich noch ein jodometrisches Verfahren (6) zur Bestimmung von freiem Chlor, das die Störungen durch Nitrite und Eisenoxydsalze ausschließt.

Weniger brauchbar sind die Verfahren, die sich auf die Entfärbung von angesäuerten Lösungen bestimmten Gehalts von Methylorange,

wie es L. W. Winkler (7), und von Methylrot, wie es F. Besemann (8) vorgeschlagen hatte, gründen, weil man bei den großen Verdünnungen die Farbumschläge, bezw. das Verschwinden der Farbe, nur sehr unsicher erkennen kann. Außerdem wirkt Ozon ebenso wie freies Chlor, wenn auch etwas langsamer; Wasserstoffsuperoxyd ist jedoch ohne Einfluß, dagegen stören Mangan und Nitrite die Reaktion.

Mit Hilfe von Benzidin ist nach den Untersuchungen von Wo. Olszewski (9) eine Bestimmung des freien Chlors möglich. Für die Ausführung ist die vorherige Zerstörung der Carbonate erforderlich, was am besten durch Zusatz von Salzsäure geschieht, wie etwa bei Bestimmung der Carbonathärte. Man erhält blaugrüne bis blaue Färbungen, die bei einem Überschuß an Säure in Grün und schließlich in Gelb umschlagen. Diese Unsicherheit der Färbung in Abhängigkeit vom p_H-Wert bringt Schwierigkeiten bei der allgemeineren Anwendung. Bei ein und derselben Wasserbeschaffenheit ist eine Einarbeitung durchaus möglich und das Verfahren zur Anzeige eines Chlorüberschusses zu verwenden, jedoch stößt die laboratoriumsmäßige Bestimmung auf erhebliche Unsicherheiten. Bei genauer Bemessung der einzelnen Zusätze und beim Fehlen störender Beimengungen sollen sich 0,02 *mg/l* freies Chlor noch an einer schwachen, aber deutlich erkennbaren Blaugrünfärbung zeigen.

Am gebräuchlichsten ist die Chlorbestimmung mit Hilfe von o-Tolidin, die zuerst wohl von J. W. Ellms und S. J. Hauser (10) empfohlen wurde. Die Ursache dieser Beliebtheit ist wohl darauf zurückzuführen, daß es bei diesem Verfahren nicht so sehr auf die Einhaltung eines bestimmten p_H-Wertes ankommt, wie bei dem Benzidinverfahren, und ferner, daß praktisch bei allen Konzentrationen gelbe bis gelbgrüne Färbungen entstehen, die mit Hilfe von beständigen Standardlösungen verglichen werden können. Erst in letzterer Zeit hat man mehrere Mängel dieser Methode festgestellt, die dazu führten, immer neue Vorschriften für die Anwendung des Verfahrens zu geben.

Das o-Tolidinverfahren beruht auf der Bildung eines gelben Farbstoffes in stark salzsaurer Lösung. In schwächer saurer Lösung (11) entstehen bei den niedrigen Konzentrationen an freiem Chlor mehr grünliche Färbungen. Mit Hilfe von Kupfersulfatlösungen und Kaliumchromat-, bezw. Kaliumbichromatlösungen kann man beständige Farbvergleiche herstellen.

Das o-Tolidinverfahren ist daher, wie auch A. M. Buswell und C. S. Boruff (12) betonen, kein reines colorimetrisches Verfahren, da die gelbe o-Tolidinfärbung keineswegs dem Lambert-Beerschen Gesetz entspräche. Man kann also nicht mit nur einer Standardlösung in verschiedenen Konzentrationen arbeiten, sondern muß verschiedene und verschieden konzentrierte Vergleichslösungen verwenden.

Um die Grenzen und die Genauigkeit dieses o-Tolidinverfahrens kennen zu lernen, muß man sich mit den Fehlermöglichkeiten befassen. Störend wirken kühle Temperatur des Untersuchungswassers (unter 10° C) und Bestrahlung mit direktem Sonnenlicht, wie F. R. Mc Crumb und W. R. Kenny (13) kürzlich feststellten. Zu dem gleichen Ergebnis kamen auch W. S. Davis und C. B. Kelly (14), die vorschlugen, die Untersuchungen im Dunkeln auszuführen, und die Vergleichslösungen gleichfalls dunkel aufzubewahren. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist bei den verschiedenen Chlorverbindungen, die bei der Wasserbehandlung Anwendung finden, verschieden groß. Während freies Chlor je nach Menge (bei einem Gehalt unter 0,1 *mg/l* Chlor wird in 4—6 Minuten das Farbmaximum erreicht, bei mehr als 0,1 *mg/l* Chlor in 6—16 Minuten) in noch verhältnismäßig kurzer Zeit mit dem o-Tolidin unter Bildung eines gelblichgrünen bis gelben Farbstoffes reagiert, so benötigen Chlorverbindungen, insbesondere Chloramine, ½—1 Stunde, bevor die Reaktion beendet ist. Außerdem muß man durch erhöhte Säurezugabe und durch Steigerung der Temperatur die Reaktion noch beschleunigen, damit die Reaktion überhaupt noch in dieser Zeit abläuft, während man andernfalls 50% und mehr zu wenig Chlor ermittelt. Außer diesen physikalischen und durch das Reagens selbst bedingten Fehlermöglichkeiten unterliegt die Chlorbestimmung mit o-Tolidin auch rein chemisch bedingten Fehlern. Letztere bestehen in einem Gehalt des Wassers an Ferrisalzen, an Mangan und an Nitriten. Von Mangan stören bereits Mengen von weniger als 0,01 *mg/l*. Schon O. Forsberg (15) versuchte 1926 durch Änderung der Reagenszusammensetzung diese Schwierigkeiten zu beseitigen, was allerdings weder ihm noch den späteren Forschern, wie E. S. Hopkins (16), H. W. Adams (17), A. M. Buswell (18) und C. A. Holmquist (19) gelang.

Inzwischen hat sich ein große Anzahl von Forschern mit der Feststellung, der Aufklärung und der Beseitigung der beim o-Tolidinverfahren auftretenden Fehler befaßt (20—28). Wie aus der Vielzahl der Arbeiten hervorgeht, die sich mit der Beseitigung der Fehler befaßten, hat man die Unsicherheit, die in dieser Art der Bestimmung des freien Chlors liegt, wohl erkannt, aber bisher noch nichts Besseres an die Stelle des o-Tolidinverfahrens setzen können.

Der Vollständigkeit halber seien noch die Verfahren erwähnt, die außerdem noch zur Bestimmung des freien Chlors vorgeschlagen worden sind. So haben M. Hahn, F. Schütz und S. Pavlidès (29) angegeben, daß sich an Stelle von Stärke das α-Naphthoflavon als Indikator verwenden läßt. Das Reagens besitzt tatsächlich eine größere Empfindlichkeit gegenüber Jod und Jodstärkelösung, jedoch wird dieser Vorteil aufgehoben durch die Notwendigkeit, bestimmte Versuchsbedingungen genau einzuhalten, und das titrimetrische Verfahren mit Thiosulfat zu

benutzen, wodurch bereits bestimmte Grenzen hinsichtlich Anwendbarkeit und Genauigkeit gezogen sind. Außerdem verlangt das Reagens die Umsetzung des Chlors mit Jodkalium, was in diesen Verdünnungen eine Zeitreaktion ist, die überdies noch von anderen Bedingungen beeinflußt wird. Ferner haben Erich Müller und H. Dietmann (30) vorgeschlagen, die Bestimmung der unterchlorigen Säure auf potentiometrischem Wege vorzunehmen. Diese Methode ist jedoch nach unseren Feststellungen bei den kleinen, hier in Frage kommenden Chlormengen nicht anwendbar. Daß man versucht hat, durch Schaffung geeigneter Geräte zum Nachweis und zur Anzeige von freiem Chlor (31, 32) der Unsicherheit in der Chlorung entgegenzuarbeiten, ist selbstverständlich.

Wie groß die Gefahr ist, die in unrichtiger Bestimmung des freien Chlors ihre Ursache hat, möge folgendes Beispiel lehren. Das Wasserwerk einer größeren Stadt stellt aus eisen- und manganhaltigem, uferfiltriertem Oberflächenwasser ein in chemisch-technischer und auch in gesundheitlicher Beziehung einwandfreies Trinkwasser her. Zur „Sicherheit" wird aber das Wasser gechlort und die Chlormenge laufend chemisch in ihrer Höhe bestimmt. Eines Tages war die Filteranlage etwas überlastet und Spuren von Eisen gelangten so in das Reinwasser. Der Eisengehalt stieg im Laufe von Stunden auf 0,3 *mg/l* Fe_2O_3, eine Menge, die an sich, da es sich nur um eine kurzfristige Störung handelte, unwichtig war. Durch den Eisengehalt wurde aber bei der dort ausgeführten Chlorbestimmung mit o-Tolidin ein Gehalt von einem Vielfachen der üblichen Menge vorgetäuscht. Der Fehler in der Messung wurde erst von dem Bedienungspersonal erkannt, als man nach völligem Abstellen der Chloranlage immer noch 0,5 *mg* „Chlor" i. *l.* feststellte. Hier hatte die Fehlweisung zwar keine gesundheitliche Bedeutung; wie groß aber könnte der Schaden sein, wenn von der Chlorung wirklich die Gesundheit der Bevölkerung abhängt?

Wir waren daher bemüht, eine Chlorbestimmung auszuarbeiten, die allen Ansprüchen genügt. Bereits I. M. Kolthoff (33) wies 1926 auf die Möglichkeit hin, freies Chlor mit Hilfe einer salzsauren Lösung von Dimethyl-p-phenylendiamin nachzuweisen. Die Empfindlichkeit dieses Reagenses wurde von ihm mit 0,01 *mg/l* Chlor bei Anwendung von 100 *ccm* Wasser angegeben. Das Farbmaximum soll nach 2 Minuten erreicht sein.

Gemeinsam mit dem zuvor besprochenen o-Tolidin hat aber dieses Reagens ebenfalls eine starke Empfindlichkeit gegenüber gelöstem Eisen. Bereits 0,1 *mg/l* Fe stören den Nachweis des Chlors. Als weiterer Nachteil ist die Abhängigkeit der Farbe von dem jeweiligen p_H-Bereich des Wassers anzusehen, der nach Kolthoff zwischen p_H 2,6 und 3,4, entsprechend einer Acidität zwischen 5 und 25 *ccm*

0,1 n-Salzsäure je Liter liegt. Um diesen p_H-Bereich nach Möglichkeit einzuhalten, wurden genaue Vorschriften für die Zusammensetzung des Reagenses und die Größe des Zusatzes gegeben. In der Regel wurde, wie auch von K. v. Alfthan (34) vorgeschlagen, eine salzsaure Lösung von Dimethyl-p-phenylendiamin benutzt.

Hierzu wurde 1 *g* reinstes, d. h. farbloses Salz in 50 *ccm* 37%iger Salzsäure und 200 *ccm* Wasser gelöst. Von diesem Reagens sollten 0,35 *ccm* auf 100 *ccm* Untersuchungswasser angewendet werden, die bei Gegenwart von freiem Chlor sofort, bei halbgebundenem Chlor nach einiger Zeit eine Rosa- bis Rotfärbung verursachen.

Die bei Anwendung dieses Reagenses und in Gegenwart von freiem Chlor auftretende Färbung kann nach K. v. Alfthan mit einer wäßrigen Lösung von Dimethylaminoazobenzol-o-carbonsäure (Methylrot) verglichen werden.

Zur Herstellung dieser, auch von uns später benutzten Vergleichslösung löst man 0,115 *g* Methylrot in 5 *ccm* 0,1 n-Natronlauge und verdünnt auf 100 *ccm* Wasser, welches 5 *ccm* 0,01 n-Thiosulfatlösung enthält. Von dieser Stammlösung stellt man eine Verdünnung im Verhältnis 1:100 her; die so erhaltene 0,00115%ige Methylrotlösung, von der bei Anwendung von 100 *ccm* Untersuchungswasser 1 *ccm* 0,1 *mg/l* Chlor entspricht, muß für den Vergleich mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert werden.

Um der Schwierigkeit der Einhaltung eines bestimmten, für die Reaktion notwendigen p_H-Bereiches zu entgehen, schlug I. M. Kolthoff (35) vor, an Stelle der oben erwähnten salzsauren Dimethyl-p-phenylendiaminlösung eine 0,1%ige wäßrige Lösung zu verwenden und das zu untersuchende Wasser mit einigen Tropfen Essigsäure, 1—2 *ccm* einer 2 n-Natriumacetatlösung und 10 Tropfen des wäßrigen Reagenses zu versetzen. Die Empfindlichkeit bei Anwendung dieses Reagenses in dieser Form beträgt jedoch nur 0,03 *mg/l* Chlor.

Wir wollten nun auch die dem Kolthoffschen Reagens (36) noch anhaftenden Störungsquellen beseitigen. Den Einfluß des Eisens versuchten wir durch Zusatz von Seignettesalz unwirksam zu machen, wie es z. B. bei der Bestimmung der freien Kohlensäure üblich ist. Es gelang zwar, das Auftreten einer durch Eisen hervorgerufenen Reaktion zu verhindern, dafür entstand aber bei gleichzeitiger Anwesenheit von freiem Chlor nicht mehr die reine Rosarotfärbung, sondern eine mehr oder weniger starke Gelbrotfärbung, die einen sicheren Vergleich mit der Methylrot-Vergleichslösung nicht mehr gestattete. Außerdem war die Farbe wenig beständig und trat bei Gegenwart von Chloramin erst sehr langsam, häufig erst beim Erwärmen auf, und schließlich wurde Chlor auch von dem zugegebenen Seignettesalz verbraucht, so daß zu wenig Chlor gefunden wurde.

Schließlich gelang es aber doch, sämtliche Mängel des o-Tolidinverfahrens zu vermeiden und die noch vorhandenen des bisherigen Kolthoffschen Reagenses zu beseitigen, und zwar durch Anwendung des Dimethyl-p-phenylendiamins in phosphorsaurer Lösung.

Zur Herstellung des phosphorsauren Reagenses löst man 1 *g* farbloses, reinstes Dimethyl-p-phenylendiaminchlorhydrat in 100 *ccm* Wasser, setzt 250 *ccm* 84,5%ige Phosphorsäure unter Kühlung zu und vermischt schließlich mit einer filtrierten Lösung von 10 *g* eisenfreiem, sekundärem Natriumphosphat ($Na_2HPO_4 . 12\ H_2O$) in 150 *ccm* Wasser.

Zur Bestimmung des Gehalts an freiem und auch an halbgebundenem Chlor setzt man zu 100 *ccm* des zu untersuchenden Wassers 0,4 *ccm* des Reagenses hinzu, schüttelt um und vergleicht die sofort auftretende Färbung, die zugleich das Farbmaximum darstellt, ohne zu warten, mit der oben beschriebenen Vergleichslösung (einer 0,00115%igen angesäuerten Methylrotlösung).

Für den sehr seltenen Fall, daß ein Wasser mit einem Eisengehalt von mehr als 1 *mg* Fe_2O_3 i. l. gechlort abgegeben werden soll, ist die Bestimmung des freien Chlors durch seine Überführung in Chloramin durch Zusatz einer geringen Menge (1 *ccm* 0,1%igen Ammoniaks) und Schütteln mit 1 *g* reinem Calciumcarbonat zum Zweck der Enteisenung möglich. Nach dem Absetzen des Calciumcarbonats wird in der abgegossenen klaren Flüssigkeit das freie Chlor durch Zugabe des phophorsauren Reagenses wie oben beschrieben bestimmt.

Wie R. Schmidt (37) nachwies, ist das Dimethyl-p-phenylendiamin unter bestimmten Bedingungen für den Nachweis und die Bestimmung von Mangan brauchbar. Nach den hier durchgeführten Untersuchungen stört lediglich das 4wertige Mangan, das in Wasser praktisch nicht vorkommt, weshalb auch Schmidt das Mangan vor der Bestimmung oxydierte. Das in der Regel im Grundwasser vorhandene 2wertige Mangan ist jedoch ohne Einfluß auf die Reaktion und kann somit vernachlässigt werden. Reinwässer sollten übrigens gar kein Mangan enthalten.

Nitrite, die beim o-Tolidin eine Gelbfärbung verursachen, stören bei Anwendung des phosphorsauren Reagenses erst in Mengen von mehr als 5 *mg/l*, einer Menge, die praktisch nur in Abwässern, nicht aber in Trink-, Brauch- und Badewässern vorkommt. Außerdem haben die Versuche ergeben, daß auch größere Mengen Nitrit durch Zusatz von 0,1 *ccm* einer 5%igen wäßrigen Natriumazidlösung auf 100 *ccm* Untersuchungswasser vor Zugabe des Reagenses zu beseitigen sind.

Es kann somit gesagt werden, daß es mit Hilfe der phosphorsauren Lösung von Dimethyl-p-phenylendiamin gelungen ist, die Mängel des o-Tolidinverfahrens zu vermeiden, und die des bisherigen Kolthoffschen Reagenses zu beseitigen. Vorteile dieses Verfahrens sind, daß man

zur Bestimmung des freien und auch des halbgebundenen Chlors (Chloramins usw.) nur ein Reagens (wie beim o-Tolidinverfahren) benötigt, und daß eine Färbung entsteht, die dem Lambert-Beerschen Gesetz entspricht und sich daher mit nur einer Standardlösung (nämlich einer angesäuerten wäßrigen 0,00115%igen Methylrotlösung) vergleichen läßt, wobei Eisen und Nitrite in den angegebenen Mengen nicht stören.

Literaturverzeichnis.

1. J. W. Ellms und S. J. Hauser, Journ. Ind. Eng. Chem. **5**, 915 (1913); vergl. diese Ztschrft. **61**, 196 (1922).
2. Bergmann, Kemistsamfundets Meddelanden 1916.
3. Wo. Olszewski, Gas- u. Wasserfach **65**, 775 (1922).
4. J. Tillmans, Die Untersuchung von Wasser und Abwasser, S. 65, 66 (1915).
5. L. Grünhut, Trink- und Tafelwasser, S. 467, 544 (1920).
6. B. A. Skopintzew und F. J. Warfolomejewa, diese Ztschrft. **88**, 97 (1932).
7. L. W. Winkler, Ztschrft. f. angew. Chem. **28**, 22 (1915); vergl. diese Ztschrft. **61**, 197 (1922).
8. F. Besemann, Chem. Ztg. **52**, 826 (1928).
9. Wo. Olszewski, Gas- u. Wasserfach **65**, 575 (1922).
10. J. W. Ellms und S. J. Hauser, Journ. Ind. Eng. Chem. **5**, 915, 1030 (1913); vergl. diese Ztschrft. **61**, 196 (1922).
11. Standard Methods for the examination of water and sewage, 7. Aufl., S. 45 (1933).
12. A. M. Buswell und C. S. Boruff, Journ. Americ. Water Works Assoc. **14**, 384 (1925).
13. F. R. Mc Crumb und W. R. Kenny, Journ. Engl. Water Works Assoc. **42**, 410 (1928).
14. W. S. Davis und C. B. Kelly, Journ. Americ. Water Works Assoc. **26**, 757 (1934).
15. O. Forsberg, Journ. Americ. Water Works Assoc. **15**, 706 (1926).
16. E. S. Hopkins, Wasser u. Gas **18**, 49 (1927).
17. H. W. Adams, Journ. Americ. Water Works Assoc. **25**, 1118 (1933).
18. A. M. Buswell, Journ. Americ. Water Works Assoc. **25**, 1119 (1933).
19. C. A. Holmquist, Journ. Americ. Water Works Assoc. **26**, 1663 (1934).
20. H. Muer und F. Hale, Journ. Americ. Water Works Assoc. **13**, 50 (1925).
21. E. J. Thériault, Publ. Health Reports **42**, 668 (1927).
22. F. R. Mc Crumb, Journ. Engl. Water Works Assoc. **41**, 486 (1927).
23. C. S. Boruff, S. I. Vellenga und R. H. Phelps, Journ. Americ. Water Works Assoc. **20**, 404 (1928).
24. R. D. Scott, Journ. Americ. Water Works Assoc. **26**, 634 (1934); vergl. diese Ztschrft. **103**, 139 (1935).
25. R. D. Scott, Journ. Americ. Water Works Assoc. **26**, 1234 (1934); vergl. diese Ztschrft. **103**, 447 (1935).
26. R. Hulbert, Journ. Americ. Water Works Assoc. **26**, 1638 (1934).
27. D. Tarvin, H. R. Todt und A. M. Buswell, Journ. Americ. Water Works Assoc. **26**, 1645 (1934).
28. S. D. Sunawala und K. R. Krishnaswami, Journ. Indian Inst. Sci. A **17**, 141 (1934).

29. M. Hahn, F. Schütz und S. Pavlidès, Ztschrft. f. Hygiene **108**, 439 (1928).
30. Erich Müller und H. Dietmann, diese Ztschrft. **73**, 138 (1928).
31. G. Ornstein, Americ. Pat. 1944804.
32. G. Ornstein, DRP. 594298 Kl. 85 b, Gr. 3.
33. I. M. Kolthoff, Chem. Weekbl. **23**, 203 (1926).
34. K. v. Alfthan, Journ. Americ. Water Works Assoc. **20**, 407 (1928).
35. I. M. Kolthoff, Journ. Americ. Water Works Assoc. **18**, 651 (1927).
36. I. M. Kolthoff, Chem. Weekbl. **23**, 203 (1926).
37. R. Schmidt, Chem. Ztg. **51**, 1015 (1927); vergl. diese Ztschrft. **77**, 375 (1929).

Das Verhalten der Überchlorsäure bei analytischen Arbeiten.

Zu beachtende Vorsichtsmaßregeln.

Von

Prof. Dipl.-Ing. **E. Deiß**, Berlin-Dahlem.

[Eingegangen am 21. September 1936.]

Vor einiger Zeit ereignete sich in einem der analytischen Laboratorien des staatlichen Materialprüfungsamtes zu Berlin-Dahlem eine Explosion, die sehr schwerwiegende Folgen hätte annehmen können, wenn nicht zufälligerweise das im Raum beschäftigte Personal sich in weiterer Entfernung vom Explosionsherd befunden hätte. Im Augenblick der Explosion stand der die analytischen Untersuchungen ausführende Techniker am nächsten in etwa 5 m Entfernung; er erlitt geringfügige Verletzungen an den Händen, an Kopf, Hals und Rücken durch weggeschleuderte Porzellan- und Glassplitter, von denen einige durch die Kleider hindurchdrangen und in der Haut stecken blieben; die Verletzungen heilten aber rasch, so daß die Folgen der Explosion auf Sachschäden (es zerbrachen 25 Glasscheiben von Abzug und Fenstern, sowie in der Nähe befindliche Glasgeräte) beschränkt blieben.

Der Vorfall gab Veranlassung, die näheren Umstände, die zur Explosion geführt hatten, und zugleich das Verhalten der Überchlorsäure bei Analysenverfahren zu untersuchen, um in der Lage zu sein, geeignete Maßnahmen gegen eine Wiederholung solcher Unfälle zu treffen, sowie um entscheiden zu können, ob vor der Benutzung der Oxydationsverfahren mit Überchlorsäure, denen vom Standpunkt des Analytikers vor anderen Verfahren zweifellos Vorzüge zuerkannt werden müssen, wegen der damit verbundenen Gefahren gewarnt werden muß.

Dabei ergab sich folgendes Bild:

Der Analytiker hatte die Aufgabe, in einer Seife den Kaligehalt zu ermitteln. Dazu bediente er sich zunächst der Vorschrift der „Einheitlichen Untersuchungsmethoden für die Fett- und Wachsindustrie", 2. Auflage, bearbeitet und herausgegeben von der „Wizöff", Wissenschaftl. Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1930, S. 137, Nr. 546). Das dort

mitgeteilte Verfahren zur Bestimmung des Kaligehaltes hat folgenden Wortlaut:

Verfahren: Aus dem Alkoholextrakt von etwa 5 *g* Seife (vergl. 558) sind nach völligem Verjagen des Alkohols die Gesamtfettsäuren abzuscheiden (vergl. 495), das Sauerwasser ist in eine dunkelblau glasierte Porzellanschale zu filtrieren und in der Siedehitze mit 2 *ccm* salzsaurer Bariumchloridlösung (10 *g* Bariumchlorid + 5 *ccm* konz. Salzsäure + 100 *ccm* Wasser) zu versetzen. Falls eine Trübung entsteht, muß nochmals filtriert werden. Das Filtrat wird mit 25 *ccm* Überchlorsäure vom spezifischen Gewicht 1,125 (entsprechend etwa 20% $HClO_4$), die weder durch Bariumchloridlösung noch durch Alkohol getrübt werden darf, gefällt und auf dem Wasserbad bis zum Verschwinden des Salzsäuregeruches und Auftreten der Überchlorsäuredämpfe eingedampft. Der Rückstand wird nach dem Erkalten mit etwa 20 *ccm* Alkohol verrieben. Die über dem Kaliumperchlorat stehende Flüssigkeit wird nach kurzem Absitzenlassen durch ein bei 105° getrocknetes, gewogenes Filter, einen ebenso vorbereiteten Filtertiegel oder dergl. filtriert, der Rückstand zweimal mit Alkohol, der 0,1—0,2% Überchlorsäure enthält, verrieben, nochmals filtriert und mit möglichst wenig Alkohol gewaschen. Filter und Niederschlag sind bei 70—80° zu trocknen und nach dem Erkalten zu wägen. Der Niederschlag kann auch mit heißem Wasser aus dem Filter gelöst, in einer Porzellanschale eingedampft und gewogen werden.

Soweit wurde die Untersuchung durchgeführt, ohne daß sich Anzeichen einer Zersetzung der überchlorsäurehaltigen Lösung bemerkbar gemacht hätten.

Da zwei in dieser Weise ausgeführte Bestimmungen keine übereinstimmenden Ergebnisse lieferten, wurde angenommen, daß bei der angewandten Arbeitsweise die Abscheidung des Kaliums als Perchlorat nicht quantitativ verlaufen war, und daß daher mindestens bei dem Versuch, der den niedrigsten Wert lieferte, die fehlenden Anteile in dem Filtrat zu finden sein mußten.

In der oben mitgeteilten Vorschrift aus den „Einheitlichen Untersuchungsmethoden“ sind keine Angaben darüber enthalten, ob und wie in diesem Falle das überchlorsäurehaltige Filtrat nach Abfiltrieren des Kaliumperchlorats auf etwa darin verbliebene Reste an Kaliumsalz weiter zu verarbeiten war. Im übrigen ist es eine für jeden Analytiker selbstverständliche Maßnahme, kein Filtrat zu verwerfen, um sich im Falle des Nichtübereinstimmens der analytischen Ergebnisse davon überzeugen zu können, ob das Filtrat wirklich frei von dem gesuchten Bestandteil sei.

Eines der alkoholhaltigen Filtrate wurde zunächst in einer Porzellan-

schale auf dem Dampfbad eingedampft. Die Schale blieb etwa 1½ bis 2 Stunden auf dem Dampfbad stehen, um die flüchtigen Anteile so weit als möglich zu entfernen. Als dann der Rückstand noch weiter bis zum Auftreten von Überchlorsäurenebeln auf dem Sandbad erhitzt werden sollte, trat etwa 10—15 Minuten nach Beginn des Erhitzens Explosion ein.

Als Hauptursache der Explosion war zweifellos das Vorhandensein von Überchlorsäure in der zu untersuchenden Lösung anzusehen. Die weitere Frage war nun, ob die Auslösung der Explosion in einer Selbstzersetzung der Überchlorsäure zu suchen war, oder ob sich beim Eindampfen des Überchlorsäure und Alkohol enthaltenden Filtrats eine explosive Verbindung gebildet hatte, die dann beim stärkeren Erhitzen auf dem Sandbad explosionsartig zerfiel.

Überchlorsäurelösungen für sich sowie im Gemisch mit Metallsalzen oder anorganischen Säuren lassen sich bekanntlich bis zum Auftreten weißer Überchlorsäuredämpfe erhitzen, ohne daß es zur Selbstzersetzung der Überchlorsäure kommt.

Von dieser Unempfindlichkeit der Überchlorsäure beim Erhitzen wird bei zahlreichen analytischen Verfahren Gebrauch gemacht, wie aus folgenden Beispielen hervorgeht:

In dem Handbuch der quantitativen chemischen Analyse gibt A. Classen[1]) folgende Arbeitsweise für die Bestimmung des Kaliums als Perchlorat und die gleichzeitige Trennung von Natrium:

> Man erwärmt die bis zu 0,4 *g* KCl enthaltende neutrale Lösung (etwa 20 *ccm*) in einer flachen Porzellanschale auf dem Wasserbad und fügt das 1,5—1,75fache der erforderlichen Menge $HClO_4$ hinzu und zwar tropfenweise, damit später beim Eindampfen der Niederschlag grobkörnig ausfällt. Darauf verdampft man zur Trockne und setzt das Erhitzen mindestens so lang fort, bis kein Geruch nach HCl oder den sonst vorhandenen flüchtigen Säuren mehr wahrnehmbar ist. Beim weiteren Erhitzen treten die schweren Nebel der Überchlorsäure auf, ein Zeichen, daß der nötige Überschuß der Säure zugesetzt worden war.....

Von J. J. Lichtin[2]) ist die Überführung von Chrom-Ion bei Gegenwart von Mineralsäuren in Chromsäure durch Kochen mit Überchlorsäurelösung angegeben worden. Anwesende Salzsäure wird zunächst verdampft, bevor die Oxydation zu Chromsäure eintritt.

Für die analytische Bestimmung des Vanadins in wolframhaltigem Stahl empfiehlt A. Travers[3]) durch Lösen der Probe mit Überchlorsäure und Kochen der Lösung bis zum Entweichen von Überchlorsäuredämpfen die Wolfram- und Kieselsäure unlöslich abzuscheiden; nach ihrer Ent-

[1]) 7. Aufl., S. 146 (1920). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **2**, 126 (1930); vergl. diese Ztschrft. **84**, 448 (1931). — [3]) Bull. Ass. techn. Fonderie 8, 383 (1934); vergl. diese Ztschrft. **102**, 359 (1935).

fernung durch Filtrieren ist die Lösung zur Bestimmung des Vanadins vorbereitet.

A. Clauberg und P. Behmenburg[1]) bedienen sich dieser Arbeitsweise von A. Travers, um Silicium nnd Wolfram im Stahl quantitativ abzuscheiden und zu bestimmen. Nach ihren Erfahrungen ist das Abscheidungsverfahren durch Überchlorsäure für die Bestimmung sowohl von Silicium als auch von Wolfram zuverlässig und erheblich schneller durchführbar als alle bisher für diese Bestimmungen benutzten Verfahren.

Nach einem von L. Silverman[2]) angegebenen Verfahren zur Bestimmung des Schwefels werden die Eisen- bezw. Stahlspäne zuerst mit schwach saurer Kupferammoniumchloridlösung umgesetzt. Das sich anfangs ausscheidende metallische Kupfer wird durch Erhitzen unter Bildung von löslichem Kupferoxydulsalz wieder in Lösung gebracht. Der gesamte Schwefel, etwaiger Graphit und die Hauptmenge des Kohlenstoffs der Probe verbleiben im Rückstand. Der über Asbest abfiltrierte Rückstand wird dann in einem Becherglas durch Kochen mit einem Gemisch von Bromwasser, Zinknitrat und Überchlorsäure oxydiert, wobei die Sulfide in Schwefelsäure übergehen; der Carbidkohlenstoff wird zu Kohlendioxyd oxydiert und der Graphit bleibt größtenteils unangegriffen. Nach dem Filtrieren der Lösung wird die Schwefelsäure mit Bariumchlorid gefällt und das erhaltene Bariumsulfat gewogen.

Die Durchführbarkeit dieses Verfahrens beweist, daß überchlorsäurehaltige Gemische gegen feinverteilten Carbidkohlenstoff und gegen Graphit keine besondere Empfindlichkeit zeigen und jedenfalls nicht der freiwilligen Zersetzung anheimfallen.

Ein von E. Kahane[3]) angegebenes Verfahren der Schwefelbestimmung in Gummimischungen beruht auf der Oxydation des Schwefels und der organischen Substanz durch ein Gemisch von Salpetersäure und Überchlorsäure. Die Zerstörung der organischen Substanz geht mit dieser Mischung ohne Schwefelverlust sicherer und in viel kürzerer Zeit vor sich als mit Salpetersäure allein oder anderen bisher gebräuchlichen Verfahren. Das Verfahren ist im Bureau of Standards, Washington, von E. Wolesensky[4]) nachgeprüft und in etwas abgeänderter Form zur Ausführung empfohlen worden. Nach Wolesensky wird die Gummiprobe erst mit Salpetersäure allein behandelt; sobald die oxydierende Wirkung der Salpetersäure erschöpft ist, wird Überchlorsäure zugegeben und nach Vertreiben der Salpetersäure bis zum Entwickeln weißer Überchlorsäuredämpfe gekocht. Dadurch kann der Verbrauch an Überchlorsäure niedriger gehalten werden als beim Verfahren von Kahane.

[1]) Diese Ztschrft. **104**, 245 (1936). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 205 (1935). — [3]) Caoutchouc et Guttapercha **24**, 13549 (1927). — [4]) Ind. Eng. Chem. **20**, 1234 (1928); vergl. diese Ztschrft. **103**, 235 (1935).

In beiden Arbeitsvorschriften finden sich keine Hinweise darauf, daß bei der Oxydation von Gummimischungen unter Verwendung von Überchlorsäure die Gefahr einer explosiven Zersetzung besteht. Der irrtümlichen Ansicht, daß Überchlorsäure schon bei Zimmertemperatur stark oxydierende Wirkung zeige und daher gefährlich zu handhaben sei, ist bereits von K. A. Hofmann, A. Metzler und K. Höbold[1]) entgegengetreten worden, die nachwiesen, daß Überchlorsäure bei Zimmertemperatur mit oxydierbaren Körpern sogar recht beständige Verbindungen[2]) zu bilden vermag; die oxydierende Wirkung der Überchlorsäure setzt erst bei höherer Temperatur ein, meistens noch nicht einmal bei 100°, so daß die Handhabung der 70%igen Säure kaum jemals Gefahr bietet.

Bekannt ist auch, daß wäßrige Überchlorsäure auf metallisches Eisen unter Wasserstoffentwicklung und Bildung des beständigen Salzes Ferroperchlorat einwirkt, das sich in krystallisierter Form gewinnen läßt, also ohne daß von einer oxydierenden Wirkung etwas zu erkennen ist. Diese tritt aber ein, wenn man die einen Überschuß an Überchlorsäure enthaltende Lösung bis zum Rauchen erhitzt. Das Rauchen der überchlorsäurehaltigen Lösungen tritt erst bei Temperaturen über 100° ein.

Hiernach kann von einer Selbstzersetzung der Überchlorsäure beim Erhitzen ihrer Lösungen oder von der Einleitung des Selbstzerfalls durch Säuren und Metallsalze, wie sie bei den beschriebenen Verfahren zur Anwendung kommen, keine Rede sein. In den Beschreibungen der Verfahren ist auch nirgends eine Mahnung zur Vorsicht zu finden.

Im Gegensatz zur Ungefährlichkeit der freien Überchlorsäure steht jedoch die Gefährlichkeit der Überchlorsäureester. Der Äthylester ist schon von H. E. Roscoe[3]) dargestellt und untersucht worden. Er wird als ein Öl beschrieben, das unter einer Schicht Wasser destilliert werden kann und dann bei 74° siedet. Roscoe fand, daß diese Verbindung schon beim Übergießen von einem Gefäß in ein anderes heftig explodiere. Nach K. A. Hofmann[4]) kann man Überchlorsäureester durch Umsetzung von Nitrosylperchlorat mit Alkoholen darstellen, jedoch erwiesen sich sowohl die dabei entstehenden Produkte als auch die fertigen Ester der einfachen Alkohole als so gefährlich, daß Hofmann von ihrer weiteren Untersuchung Abstand nahm.

F. Ullmann[5]) gibt an, daß wasserfreie Überchlorsäure mit gut gekühltem Alkohol Überchlorsäureester bilde; bei gewöhnlicher Tem-

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **43**, 1080 (1910); vergl. diese Ztschrft. **50**, 303 (1911). — [2]) K. A. Hofmann und A. Zedtwitz, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **42**, 2031 (1909), stellten beispielsweise das sehr beständige Nitrosylperchlorat ClO_4NO durch Einleiten von Nitritgasen in konz. Überchlorsäure dar. — [3]) Ann. der Chem. **124**, 124 (1862). — [4]) K. A. Hofmann, A. Zedtwitz und H. Wagner, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **42**, 4390 (1909). — [5]) Enzyklopädie der technischen Chemie, III, 2. Aufl., S. 372 (1929).

peratur fänden gelegentlich Explosionen statt. D. Vorländer[1]) und seine Mitarbeiter beobachteten, daß alkoholisches Chloroform aus Überchlorsäure ein schweres Öl von höchst explosiven Eigenschaften abscheide, während reines Chloroform sich mit wasserfreier Überchlorsäure leicht und gefahrlos mischen lasse.

Wahrscheinlich handelt es sich hier ebenfalls um die Bildung des öligen Äthylesters.

F. Ullmann[2]) weist darauf hin, daß wasserhaltige Überchlorsäure (oder die konz. Säure des Handels) im allgemeinen nicht so energisch auf organische Substanzen einwirke, wie die wasserfreie. Beim Verdampfen eines Gemisches von Alkohol und verdünnter Überchlorsäurelösung auf dem Dampfbad wird es daher wegen der starken Dissoziation der Überchlorsäure zunächst nicht zur Bildung merklicher Mengen des Esters kommen. Eher wird beim Eindampfen solcher Gemische nach Erreichung höherer Konzentration infolge des Rückganges der Dissoziation mit der Entstehung gewisser Mengen Ester zu rechnen sein.

Dies scheint bei der oben beschriebenen Explosion tatsächlich der Fall gewesen zu sein. Zwar wurde das Alkohol und Überchlorsäure enthaltende Filtrat auf dem Dampfbad eingedampft in der Annahme, daß der Alkohol durch einfaches Eindampfen beseitigt werden könne. Auch selbst wenn eine gewisse Menge Äthylester der Überchlorsäure entstanden wäre, so hätte diese [bei dem von Roscoe[3]) angegebenen Siedepunkt des Esters von 74°] auf dem Dampfbad noch vor dem Alkohol verdampfen müssen.

Der Eintritt der Explosion muß als Beweis dafür angesehen werden, daß in Wirklichkeit das völlige Verdampfen des Alkohols auf dem Dampfbad nicht erreicht worden ist, so daß es beim nachfolgenden stärkeren Erhitzen des Rückstandes zur Bildung einer gewissen Menge des explosiven Überchlorsäureesters kommen konnte.

Ein Hinweis auf die Gefährlichkeit einer solchen Weiterverarbeitung der Alkohol und Überchlorsäure enthaltenden Filtrate, wie sie beim Arbeiten nach dem oben wiedergegebenen Verfahren erhalten werden, konnte in der Literatur an keiner Stelle gefunden werden. Es wäre daher zu begrüßen, wenn in bekannten und vielbenutzten Arbeitsvorschriften wie den „Einheitlichen Untersuchungs-Methoden für die Fett- und Wachsindustrie" und anderen im Anschluß an die Beschreibung des Verfahrens vor der Weiterverarbeitung des Filtrats von der Kaliumperchloratbestimmung gewarnt würde. Unter keinen Umständen darf das Filtrat wegen der damit verbundenen Explosionsgefahr durch Eindampfen konzentriert werden.

[1]) D. Vorländer und R. v. Schilling, Ann. der Chem. **310**, 374 (1900) und D. Vorländer und E. Kaascht, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **56**, 1162 (1923). — [2]) a. a. O. — [3]) a. a. O.

Andererseits wäre es außerordentlich zu bedauern, wenn die analytischen Überchlorsäureverfahren, die in letzter Zeit wegen ihrer zum Teil erheblichen Vorzüge, besonders bei Stahlanalysen, Verwendung finden, infolge eintretender Unfälle, die auf ungenügende Beachtung der einzuhaltenden Vorsichtsmaßregeln zurückzuführen sind, in den Ruf von „gefährlichen" Verfahren kämen und ihre Einführung in die analytische Praxis dadurch eine Hemmung erfahren würde.

Nachschrift.

Während der Drucklegung dieser Abhandlung macht mich Herr Prof. Julius Meyer-Breslau liebenswürdiger Weise darauf aufmerksam, daß H. Biltz und W. Biltz in ihrem Buch „Ausführung quantitativer Analysen" auf S. 179 in Sperrdruck davor warnen, die Alkohol- und Überchlorsäure enthaltenden Filtrate von Kaliumbestimmungen (als $KClO_4$) zur Wiedergewinnung des Alkohols zu destillieren (Entstehung explosibler Überchlorsäureester). Die Warnung ist nicht allgemein bekannt. Bei der in letzter Zeit stark in Aufnahme gekommenen Verwendung der Überchlorsäure, besonders für Metallanalysen, kann es nur von Nutzen sein, wenn der Analytiker auf die Bedingungen, unter denen das Arbeiten mit Überchlorsäure gefährlich ist, erneut hingewiesen wird.

Berlin-Dahlem, Staatliches Materialprüfungsamt, 17. September 1936.

Zur Trennung des Wismuts vom Cadmium.

Von

R. Strebinger und G. Ortner.

Aus dem Institut für Mikroanalyse der Technischen Hochschule Wien.

[Eingegangen am 1. Juli 1936.]

Die sowohl mikroanalytisch als auch makroanalytisch vorzüglich verwendbare Bestimmungsmethode des Wismuts durch dessen Abscheidung als BiOJ nach R. Strebinger und W. Zins[1]) eignet sich, wie J. Straub[2]) gezeigt hat, in ihrer maßanalytischen Modifikation ebenfalls sehr gut zur Bestimmung dieses Metalles; auch die Trennung des Wismuts von Blei ist nach R. Strebinger und W. Zins[3]) mit Vorteil durchführbar.

Im Nachstehenden soll nun die Möglichkeit der Trennung des Wismuts von Cadmium untersucht werden. Zu diesem Zwecke wurde vorerst eine Reihe von Versuchen unternommen, die über den Einfluß von Cadmium-Ionen auf die Fällung des Wismuts als BiOJ Aufschluß geben sollen. Es wurden je 10 *ccm* einer schwach salpetersauren $Bi(NO_3)_3$-Lösung, deren Titer durch Eindampfen und Glühen zu Bi_2O_3 mit

[1]) Mikrochemie **5**, 166 (1927); diese Ztschrft. **72**, 417 (1928). — [2]) Diese Ztschrft. **76**, 108 (1929). — [3]) Diese Ztschrft. **72**, 424 (1928).

0,009329 *g* Bi ermittelt wurde, mit einer $CdSO_4$-Lösung von bekanntem Gehalt in wechselnden Mengen versetzt und Mischungen davon hergestellt, um darin das Wismut zu bestimmen. Nachstehend angeführte Mischungen wurden der Analyse unterworfen:

1. Ungefähr gleiche Mengenverhältnisse der beiden Metalle.
2. Wenig Wismut neben viel Cadmium.
3. Viel Wismut neben wenig Cadmium.
4. Wenig Wismut neben extrem hohem Cadmiumgehalt.

Die Fällung als BiOJ wurde, wie bei der Bestimmung einer reinen Wismutsalzlösung angegeben, durchgeführt. Zu der schwach salpetersauren kalten Lösung, deren Volumen ungefähr 20 *ccm* betragen soll, setzt man so lange festes Kaliumjodid zu, bis die Flüssigkeit über dem sich bildenden schwarzen Niederschlag von BiJ_3 eben eine beginnende Gelbfärbung der sich bildenden Verbindung $KBiJ_4$ aufweist. Nunmehr kann mit der Hydrolyse begonnen werden. Man fügt 200—300 *ccm* kochendes Wasser zu und erwärmt auf dem Wasserbad, bis die Umwandlung in ziegelrotes BiOJ vollzogen ist, was man leicht an der nunmehrigen Farblosigkeit der über dem Niederschlag stehenden Flüssigkeit erkennen kann. Sollte diese infolge zu hoher Wasserstoff-Ionen-Konzentration noch ganz schwach gelblich gefärbt sein, so setzt man einige Tropfen Methylorangelösung zu und läßt in die heiße Lösung aus einer Pipette tropfenweise bis zum Neutralpunkt des Indikators Natriumacetat-Lösung (25 *g*/*l*) zufließen. Diese Maßnahme wird in den seltensten Fällen notwendig sein und kann gegebenenfalls auch ganz unterbleiben, da auch bei höherer Wasserstoff-Ionen-Konzentration nur eine ganz geringfügige Wismutmenge in Lösung gehalten wird. Der rote Niederschlag wird in einen gewogenen Filtertiegel abfiltriert, mit heißem Wasser gewaschen und nach dem Trocknen bei 110° gewogen.

Tabelle.

Nr.	Mengenverhältnisse	Auswage BiOJ *g*	Gef. Bi *g*	Ber. Bi *g*	Δ *g*
1	0,09329 *g* Bi/0,09316 *g* Cd	0,1568	0,09312	0,09329	− 0,00017
2	0,09329 *g* Bi/0,2329 *g* Cd	0,1569	0,09312	0,09329	− 0,00017
3	0,09329 *g* Bi/0,02329 *g* Cd	0,1566	0,09300	0,09329	− 0,00029
4	0,09329 *g* Bi/10,91 *g* Cd	0,1575	0,09352	0,09329	+ 0,00023

Wie aus den Analysenwerten ersichtlich ist, wurden bei der Trennung immer sehr gute Wismutwerte erzielt, das gesamte Cadmium ist daher im mit dem Waschwasser vereinigten Filtrat. Da auch bei den verschiedensten Konzentrationsverhältnissen immer vorzügliche Werte erzielt wurden, bietet die Oxyjodidmethode eine einfach durchzuführende Trennung des Wismut vom Cadmium.

Im Zuge einer Analyse werden immer verhältnismäßig stark salpetersaure Lösungen vorliegen. Diese müssen durch Verdampfen von der Säure befreit und durch Aufnehmen der gebildeten basischen Salze in 1 *ccm* verdünnter Salpetersäure und Verdünnen mit Wasser auf das früher erwähnte Volumen von etwa 20 *ccm* gebracht werden. Macht die Bestimmung des Wismuts neben Cadmium demnach keinerlei Schwierigkeiten, so ist die Fällung des Cadmiums im Filtrat vom BiOJ-Niederschlag nicht sofort möglich, da das überschüssige Jod ein, allerdings leicht überbrückbares, Hindernis bildet. Mit Schwefelwasserstoff kann das Cadmiumsulfid nicht ohne weiteres abgeschieden werden, da das Kaliumjodid die Abscheidung entweder ganz verhindert oder unvollständig macht. Nach dem Zerstören des Kaliumjodids und Wegdampfen des freigewordenen Jods ist diese Schwierigkeit jedoch behoben. Da die beste Bestimmungsmethode des Cadmiums das Abscheiden dieses Metalls auf elektroanalytischem Wege ist, haben wir dieses Verfahren vorgezogen.

Das Filtrat vom BiOJ-Niederschlag samt Waschwasser wird auf dem Wasserbad fast gänzlich eingeengt, hernach mit konz. Salpetersäure versetzt und zur Trockne eingedampft, wobei das Jod ausgeschieden und mit der restlichen Salpetersäure zum Verdampfen gebracht wird. Dieser Rückstand wird schließlich in wenig Wasser aufgenommen; die so erhaltene Lösung wird mit Kaliumcyanid im Überschuß versetzt und zur Abscheidung des Metalls in einer Classenschale in bekannter Weise der Elektroanalyse unterworfen.

Da durch die soeben beschriebenen Untersuchungen die Brauchbarkeit der Oxyjodidmethode zur Trennung des Wismuts vom Cadmium vollkommen erwiesen ist, haben wir einen Trennungsgang zur Analyse von Woodmetall ausgearbeitet, der im Nachstehenden beschrieben werden soll.

Die möglichst zerkleinerte, aus Sn, Pb, Bi, Cd bestehende Legierung wird in konz. Salzsäure unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure in der Wärme gelöst; die Lösung wird mit einer genügenden Menge fester Weinsäure versetzt, mit Wasser verdünnt und ammoniakalisch gemacht. Man digeriert hierauf mehrmals mit Schwefelammonium in gelinder Wärme und filtriert jedesmal in ein in einen Hahntrichter eingelegtes Papierfilter, sammelt schließlich den gesamten Niederschlag darin und wäscht mit Schwefelammonium enthaltendem Wasser gut aus. Das Filtrat, welches das Zinn als Sulfostannat enthält, wird in der üblichen Weise zur Zinnbestimmung verwendet. Der im Hahntrichter befindliche Niederschlag der Sulfide von Blei, Wismut und Cadmium wird bei geschlossenem Hahn mit mäßig warmer Salzsäure (1:1) in Lösung gebracht. Hernach öffnet man den Hahn, wäscht das Filter gut mit warmer Salzsäure nach, sammelt alles in einer schwarz glasierten Porzellanschale und erwärmt auf dem Wasserbad bis zum Verschwinden des Schwefel-

wasserstoffgeruches. Schließlich dampft man nach dem Zugeben von Schwefelsäure (1:1) auf dem Sandbad bis zur beginnenden SO_3-Bildung ein. Man nimmt die erhaltenen Sulfate nach dem Erkalten in verdünnter Schwefelsäure auf und bestimmt das ausgeschiedene Bleisulfat in bekannter Weise. Das stark schwefelsaure Filtrat wird in einem hohen Becherglas zunächst mit fester Soda im Überschuß versetzt und vorsichtig gekocht. Nach dem Aufhören der CO_2-Entwicklung hat sich ein Gemisch von $(BiO)_2CO_3$ und $CdCO_3$ abgesetzt, welches wieder in einen Hahntrichter filtriert und mit heißem Wasser gewaschen wird. Man löst die Carbonate dann vorsichtig in stark verdünnter Salpetersäure vom Filter, wäscht das Filter gut damit nach, bringt die Lösung auf dem Wasserbad auf ein Volumen von etwa 20 *ccm* und führt nunmehr die Bi/Cd-Trennung durch Abscheidung des BiOJ-Niederschlags wie vorher beschrieben durch. Im Filtrat davon bestimmt man, nach dem Zerstören des Kaliumjodids, das Cadmium aus cyanalkalischer Lösung elektroanalytisch.

Im Nachstehenden seien einige Analysenergebnisse mitgeteilt.

Vorerst wurden vier Salzlösungen von bekanntem Gehalt in folgenden Mengenverhältnissen gemischt und zwei Wismutbestimmungen nach dem eben beschriebenen Trennungsgange ausgeführt.

Metall	Mengen	Titer/10 *ccm*	Gefunden
Blei	5 *ccm* Lösung	0,09634 *g*	
Zinn	2,5 *ccm* Lösung	0,03680 *g*	
Wismut	10 *ccm* Lösung	0,09329 *g*	0,09264 *g*, 0,9360 *g*
Cadmium . . .	2,5 *ccm* Lösung	0,03598 *g*	

Schließlich haben wir eine von uns selbst analysierte Woodsche Legierung untersucht.

Woodsches Metall.

	Zusammensetzung	Analysenergebnis
Pb	36,51	36,53
Sn	32,78	32,56
Bi	29,98	30,16
Cd	0,60	0,67

Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt, daß die Oxyjodidfällung des Wismuts sich ausgezeichnet zu seiner Trennung vom Cadmium eignet. Auch wurde ein Trennungsgang zur Anwendung dieses Verfahrens bei der Analyse einer cadmiumhaltigen, leicht schmelzbaren Legierung angegeben.

Direkte Titration von Sulfat mit Bariumchloridlösung unter Verwendung von Natriumrhodizonat als Tüpfelindikator.

Von

A. Mutschin und R. Pollak.

II. Mitteilung.

[Eingegangen am 1. Juli 1936.]

In der I. Mitteilung[1]) wurde eine maßanalytische Sulfatbestimmung mit Bariumchloridlösung als Maßflüssigkeit und Natriumrhodizonat als Tüpfelindikator bei Gegenwart verschiedener reaktionsfremder Kationen ausführlich beschrieben. Dieselbe Methode wird nun zur Sulfattitration bei Gegenwart verschiedener Anionen verwendet und eine zusammenfassende Arbeitsvorschrift zur Anwendung des Tüpfelverfahrens neben verschiedenen Kationen und Anionen angegeben.

Von den zahlreichen möglichen Kombinationen des Sulfats mit anderen Anionen wurden nur einige wenige Fälle herausgegriffen. So wurden z. B. Gemische von Sulfat mit anderen schwefelhaltigen Anionen wie Sulfid, Sulfit, Thiosulfat und Tetrathionat, dann mit Perchlorat und schließlich mit Nitrat näher untersucht.

a) Bestimmung von Sulfat neben Sulfit.

Nach den Angaben von A. Kurtenacker und R. Wollak[2]) liefert die Methode von R. Wildenstein[3]) in der Ausführungsweise nach W. R. Lang und Th. B. Allen[4]) bei der direkten Titration von Sulfat neben durch Formaldehyd gebundenem Sulfit mit Bariumchloridlösung als Maßflüssigkeit gute Werte, versagt jedoch bei Gegenwart von Thiosulfat, da bei der Titration in der Kälte in diesem Fall kein Titrationsendpunkt zu bemerken ist. Die Tüpfelmethode, die denselben Titrationsvorgang wie die Wildensteinsche Methode benutzt — nur wird dort eine Farbreaktion, hier jedoch die erste auftretende Trübung als Indikation herangezogen —, muß daher in Sulfat-Sulfit-Gemischen brauchbare Resultate ergeben, vorausgesetzt, daß die Indikation durch überschüssiges Formaldehyd nicht gestört wird. Letztere Befürchtung erwies sich als unbegründet, denn sowohl Formaldehydbisulfit als auch Formaldehyd selbst ist ohne Einfluß. In Tab. I sind einige Titrationsergebnisse zusammengestellt.

Statt Sulfitlösung wurde in diesen Versuchen etwa 0,2 n-Formaldehydbisulfitlösung bekannten Sulfatmengen beigemischt. Bei reinen

---

[1]) Diese Ztschrft. **106**, 385 (1936). — [2]) Diese Ztschrft. **71**, 37 (1927). — [3]) Diese Ztschrft. **1**, 432 (1862). — [4]) Journ. of Chem. Soc. (London) **91**, 1370 (1907); vergl. diese Ztschrft. **71**, 41 (1927).

Sulfitlösungen hätte die Gefahr bestanden, daß trotz raschestem Zusatz von Formaldehyd und Anwendung von Antikatalysatoren unerwünschtes, durch Luftoxydation gebildetes Sulfat in die Probe gekommen wäre. Die Formaldehydbisulfitlösung wurde sulfatfrei hergestellt.

Tabelle I.

Nr.	0,2 n-Na_2SO_4-Lösung	0,2 n-$BaCl_2$-Lösung	Endvolumen	0,2 n-Formaldehydbisulfitlösung	Aceton	n-Essigsäure	Art der Fällung	SO_4 berechnet	SO_4 gefunden	Relativer Fehler
	ccm	*ccm*	*ccm*	*ccm*	*ccm*	*ccm*		*g*	*g*	%
1	2,98	2,89	50	10	20	5	in einem Guß	0,0265	0,0269	+ 1,5
2	3,03	2,93	„	20	„	„		0,0269	0,0273	+ 1,5
3	7,00	6,71	100	„	„	„		0,0622	0,0625	+ 0,5
4	10,02	9,60	„	„	„	„		0,0891	0,0895	+ 0,4
5	10,51	10,09	„	40	„	„		0,0934	0,0940	+ 0,6

Titer der verwendeten Maßflüssigkeiten:
1 *ccm* 0,2 n-Na_2SO_4-Lösung entspricht 0,00889 *g* SO_4;
1 „ 0,2 n-$BaCl_2$-Lösung entspricht 0,00932 *g* SO_4.

Tab. I zeigt, daß die Tüpfelmethode die Bestimmung von Sulfat neben Sulfit, das vorher mit Formaldehyd abgebunden worden ist, ermöglicht.

b) Bestimmung von Sulfat neben Sulfid.

Für die Durchführung von Sulfattitationen neben Sulfid war es zunächst notwendig, eine sulfat- und thiosulfatfreie Natriumsulfidlösung herzustellen. Zu diesem Zweck wurde das Mercksche Natriumsulfid z. A. einer mehrfachen Umkrystallisation unterworfen. Aus diesem so gereinigten Produkt wurde dann eine 0,1 n-Na_2S-Lösung hergestellt, die bei den folgenden Titrationen als Sulfidzusatz diente.

Vorversuche zur Titration von Sulfat neben Sulfid ergaben bei sofortiger Titration des frischbereiteten Gemisches brauchbare Sulfatwerte. Ließ man das Sulfid-Sulfat-Gemisch vor der Titration aber auch nur wenige Minuten stehen, so ergab die Sulfatbestimmung, vermutlich infolge Luftoxydation des Sulfids, Überwerte. Diese Störung konnte durch Zusatz von Glycerin zum frischbereiteten Titrationsgemisch verhindert werden.

Bei den Versuchen Nr. 1, 3 und 5 wurden die frischbereiteten Sulfat-Sulfid-Gemische ohne Zusatz von Glycerin sofort titriert. In diesen Fällen sind, wie ersichtlich, die erhaltenen Werte ebenso befriedigend wie in den Versuchen Nr. 2, 4, 6, 7 und 8, bei denen unter Zusatz von 5% Glycerin gearbeitet wurde.

In der folgenden Tabelle sind einige Sulfattitrationen neben Sulfid angeführt.

Tabelle II.

Nr.	0,2 n-Na_2SO_4-Lösung	0,2 n-$BaCl_2$-Lösung	Endvolumen	0,1 n-Na_2S	Aceton	Glycerin	n-Essigsäure	Art der Fällung	SO_4 berechnet	SO_4 gefunden	Relativer Fehler
	ccm	*ccm*	*ccm*	*ccm*	*ccm*	*ccm*	*ccm*		*g*	*g*	%
1	3,00	2,89	50	5	20	—	5	in einem Guß	0,0267	0,0269	+ 0,7
2	4,02	3,88	„	30	„	5	„		0,0357	0,0362	+ 1,4
3	8,02	7,70	100	10	„	—	„		0,0713	0,0718	+ 0,7
4	8,04	7,69	„	„	„	5	„		0,0715	0,0717	+ 0,3
5	10,00	9,60	„	„	„	—	„		0,0889	0,0895	+ 0,7
6	10,00	9,57	„	20	„	5	„		0,0889	0,0892	+ 0,3
7	8,99	8,58	„	2	„	„	„		0,0799	0,0800	+ 0,1
8	6,02	5,78	„	50	„	„	„		0,0535	0,0539	+ 0,7

Titer der verwendeten Maßflüssigkeiten:
1 *ccm* 0,2 n-Na_2SO_4-Lösung entspricht 0,00889 *g* SO_4;
1 „ 0,2 n-$BaCl_2$-Lösung entspricht 0,00932 *g* SO_4.

c) Bestimmung von Sulfat neben Thiosulfat.

Bei einer größeren Zahl von Versuchen, Sulfat neben kleineren Mengen Thiosulfat in der bisher geübten Art zu titrieren, wurden ständig schwankende $BaCl_2$-Mengen verbraucht. Außerdem wurden Unterwerte erhalten. Das abweichende Verhalten der $BaSO_4$-Fällung in Gegenwart von S_2O_3'' gegenüber den anderen schwefelhaltigen Anionen haben bereits R. Fresenius[1]), Th. Salzer[2]) und L. Dobbin[3]) erkannt. In einer Arbeit des einen von uns[4]) sind die Untersuchungen über die Natur dieser Erscheinung beschrieben, und es wird wahrscheinlich gemacht, daß hierbei Verzögerungserscheinungen eine wichtige Rolle spielen. Es gelang uns nicht, diese Störung anders als durch Überführung von Thiosulfat in Tetrathionat mittels Jods zu beseitigen.

d) Bestimmung von Sulfat neben Tetrathionat.

Die Beseitigung des störenden Einflusses von S_2O_3'' auf die $BaSO_4$-Fällung durch Oxydation zu S_4O_6'' mittels Jodlösung wurde bereits von A. Kurtenacker und R. Wollak[5]) benutzt. Zur neutralen, Sulfat und Thiosulfat enthaltenden Lösung haben wir 0,1 n-Jodlösung bis zur ersten Gelbfärbung zugesetzt und den Überschuß mit 0,1 n-Thiosulfat-

[1]) Diese Ztschrft. **30**, 452 (1891). — [2]) Diese Ztschrft. **31**, 376 (1892). — [3]) Journ. Soc. Chem. Ind. **20**, 218 (1901); vergl. diese Ztschrft. **71**, 39 (1927). — [4]) R. Pollak, Dissertation, Brünn 1935. — [5]) a. a. O.

lösung zurückgemessen; nun wurde die Sulfattitration angeschlossen. Die erhaltenen Titrationsergebnisse sind in der Tab. III enthalten.

Tabelle III.

Nr.	0,2 n-Na_2SO_4-Lösung	0,2 n-$BaCl_2$-Lösung	Endvolumen	0,1 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung	Aceton	n-Essigsäure	Art der Fällung	SO_4 berechnet	SO_4 gefunden	Relativer Fehler
	ccm	*ccm*	*ccm*	*ccm*	*ccm*	*ccm*		*g*	*g*	%
1	2,05	1,98	50	1	20	5	in einem Guß	0,0182	0,0185	+ 1,6
2	4,00	3,80	„	10	„	„		0,0356	0,0354	— 0,6
3	5,00	4,75	„	„	„	„		0,0445	0,0443	— 0,4
4	3,01	2,92	„	5	„	„		0,0268	0,0272	+ 1,5
5	3,03	2,95	„	10	„	„		0,0269	0,0275	+ 2,2
6	3,03	2,99	„	20	„	„		0,0269	0,0279	+ 3,7
7	6,00	6,71	100	10	„	„		0,0533	0,0529	— 0,8
8	9,02	10,20	„	„	„	„		0,0802	0,0805	+ 0,4
9	12,00	13,39	„	„	„	„		0,1067	0,1056	— 1,0

Titer der verwendeten Maßflüssigkeiten:

In den Versuchen Nr. 1—6:
1 *ccm* 0,2 n-Na_2SO_4-Lösung entspricht 0,00889 *g* SO_4;
1 „ 0,2 n-$BaCl_2$-Lösung entspricht 0,00932 *g* SO_4.

In den Versuchen Nr. 7—9:
1 *ccm* 0,2 n-Na_2SO_4-Lösung entspricht 0,00889 *g* SO_4;
1 „ 0,2 n-$BaCl_2$-Lösung entspricht 0,00789 *g* SO_4.

Aus den Daten der Tab. III entnehmen wir, daß die Möglichkeit besteht, Sulfat neben Thiosulfat, nach dessen Überführung in Tetrathionat, mit hinreichender Genauigkeit zu bestimmen.

e) Bestimmung von Sulfat neben Sulfid, Sulfit, Thiosulfat und Tetrathionat.

In den Abschnitten a) bis d) wurde die Sulfattitration neben jeder einzelnen in Frage kommenden Schwefelverbindung des oben angeführten Gemisches beschrieben. Für die Anwendung unserer Methode auf Gemische von Sulfat mit Sulfid, Sulfit, Thiosulfat und gegebenenfalls Tetrathionat erwies sich folgende Arbeitsweise als geeignet. Es werden der Reihe nach Glycerin, Aceton und dann n-Essigsäure der Lösung, die Na_2S, $Na_2S_2O_3$, Formaldehydbisulfit und Na_2SO_4 enthält, zugegeben; dann wird sofort mit 0,1 n-Jodlösung bis zur Gelbfärbung titriert, der Überschuß an 0,1 n-Jodlösung wird dann mit 0,1 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung zurückgenommen. Es wird hierbei neben dem ganzen Thiosulfat, das in Tetrathionat übergeht, auch Sulfid zu Schwefel oxydiert, welch letzterer ausfällt, aber nicht weiter stört. Bei größeren Sulfidmengen soll man das Reaktionsgemisch mit einem Überschuß an

Jodlösung etwa 5 Minuten stehen lassen und dann den Jodüberschuß wieder mit 0,1 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung zurücktitrieren. Vor dem Titrieren mit 0,2 n-$BaCl_2$-Lösung wird dann noch einige Minuten, unter mehrmaligem Umschütteln, stehen gelassen.

Die genauen Mengen der Zusätze: Glycerin, Aceton und n-Essigsäure sind aus Tab. IV ersichtlich. Die Fällung geschah mit Bariumchloridlösung stets in einem Guß.

Tabelle IV.

Nr.	0,2 n-Na_2SO_4-Lösung	0,2 n-$BaCl_2$-Lösung	Endvolumen	0,1 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung	0,1 n-Na_2S-Lösung	0,2 n-Formaldehydbisulfitlösung	Aceton	n-Essigsäure	Glycerin konz.	SO_4 berechnet	SO_4 gefunden	Relativer Fehler
	ccm	*ccm*	*ccm*	*ccm*	*ccm*	*ccm*	*ccm*	*ccm*	*ccm*	*g*	*g*	%
1	3,02	2,89	70	10	10	10	20	10	5	0,0268	0,0269	+ 0,4
2	3,02	2,86	50	„	1	1	„	„	„	0,0268	0,0267	— 0,3
3	3,05	3,43	70	20	5	—	„	„	„	0,0271	0,0271	± 0
4	3,09	3,52	„	5	20	—	„	„	„	0,0275	0,0278	+ 1,0
5	3,03	3,41	„	20	—	5	„	„	„	0,0269	0,0269	± 0
6	4,02	3,90	„	10	10	„	„	„	„	0,0357	0,0363	+ 1,7
7	4,00	3,82	„	5	5	„	„	„	„	0,0356	0,0356	± 0
8	7,02	6,69	100	20	10	„	„	„	„	0,0624	0,0624	± 0
9	6,99	6,67	„	10	„	„	„	„	„	0,0621	0,0622	+ 0,2
10	8,01	7,58	„	1	„	1	„	„	„	0,0712	0,0706	— 0,8
11	12,00	13,47	„	„	1	10	„	„	„	0,1067	0,1063	— 0,3
12	11,99	13,37	„	„	10	1	„	„	„	0,1066	0,1055	— 1,0
13	11,99	13,38	„	10	1	1	„	„	„	0,1066	0,1056	— 0,9

Titer der verwendeten Maßflüssigkeiten:

In den Versuchen Nr. 3, 4, 5, 11, 12 und 13:
1 *ccm* 0,2 n-Na_2SO_4-Lösung entspricht 0,00889 *g* SO_4;
1 „ 0,2 n-$BaCl_2$-Lösung entspricht 0,00789 *g* SO_4.

In den Versuchen Nr. 1, 2, 6, 7, 8, 9 und 10:
1 *ccm* 0,2 n-Na_2SO_4-Lösung entspricht 0,00889 *g* SO_4;
1 „ 0,2 n-$BaCl_2$-Lösung entspricht 0,00932 *g* SO_4.

f) Bestimmung von Sulfat neben Nitrat.

Da Nitrat-Ionen bei der gewichtsanalytischen Sulfatbestimmung sehr beträchtliche Plusfehler verursachen, war es erforderlich, auch einige Titrationen von Sulfat neben Nitrat auszuführen. Die Ergebnisse dieser Versuche zeigt Tabelle V (S. 23).

Aus der Tab. V geht hervor, daß NO_3' um so größere Überwerte verursacht, je größer die Nitratkonzentration ist. Das steht in völliger Übereinstimmung mit den Erfahrungen der gewichtsanalytischen Sulfatbestimmung. Enthält daher die zu titrierende Sulfatlösung Nitrat, so

ist es notwendig, dieses, ebenso wie vor der gravimetrischen Sulfatbestimmung, durch Eindampfen mit Salzsäure zu zerstören.

Tabelle V.

Nr.	0,2 n-$(NH_4)_2SO_4$-Lösung	0,2 n-$BaCl_2$-Lösung	Endvolumen	n-Essigsäure	Aceton	NH_4NO_3	Art der Fällung	SO_4 berechnet	SO_4 gefunden	Relativer Fehler
	ccm	*ccm*	*ccm*	*ccm*	*ccm*	*g*		*g*	*g*	%
1	8,00	9,63	100	5	20	—	in einem Guß	0,0762	0,0760	— 0,3
2	„	9,63	„	„	„	0,001		0,0762	0,0760	— 0,3
3	„	9,67	„	„	„	0,002		0,0762	0,0763	+ 0,2
4	„	9,80	„	„	„	0,02		0,0762	0,0773	+ 1,4
5	„	9,86	„	„	„	0,04		0,0762	0,0778	+ 2,1
6	„	9,92	„	„	„	0,1		0,0762	0,0783	+ 2,7
7	„	10,13	„	„	„	0,5		0,0762	0,0799	+ 4,9
8	„	10,31	„	„	„	1		0,0762	0,0813	+ 6,7
9	„	10,43	„	„	„	3		0,0762	0,0823	+ 8,0

Titer der verwendeten Maßflüssigkeiten:

1 *ccm* 0,2 n-$(NH_4)_2SO_4$-Lösung entspricht 0,00953 *g* SO_4;
1 „ 0,2 n-$BaCl_2$-Lösung entspricht 0,00789 *g* SO_4.

g) Bestimmung von Sulfat neben Perchlorat.

Da in neuerer Zeit Perchlorsäure im Gemisch mit Salpetersäure für den Aufschluß schwefelhaltiger Materialien empfohlen wird, wurden auch einige Titrationen von Sulfat neben Perchlorat ausgeführt, deren Ergebnis die folgende Tabelle enthält.

Tabelle VI.

Nr.	0,2 n-$(NH_4)_2SO_4$-Lösung	0,2 n-$BaCl_2$-Lösung	Endvolumen	NH_4ClO_4	Aceton	n-Essigsäure	Art der Fällung	SO_4 berechnet	SO_4 gefunden	Relativer Fehler
	ccm	*ccm*	*ccm*	*g*	*ccm*	*ccm*		*g*	*g*	%
1	8,00	9,69	100	0,1	20	5	in einem Guß	0,0762	0,0765	+ 0,4
2	8,00	9,69	„	0,5	„	„		0,0762	0,0765	+ 0,4
3	8,02	9,65	„	3	„	„		0,0764	0,0761	— 0,4
4	8,01	9,67	„	5	„	„		0,0763	0,0763	± 0

Titer der verwendeten Maßflüssigkeiten:

1 *ccm* 0,2 n-$(NH_4)_2SO_4$-Lösung entspricht 0,00953 *g* SO_4;
1 „ 0,2 n-$BaCl_2$-Lösung entspricht 0,00789 *g* SO_4.

Aus Tab. VI geht hervor, daß ClO_4' keine Störungen bei der Sulfattitration verursacht.

Zusammenfassende Arbeitsvorschrift zur Anwendung der Tüpfelmethode.

Auf Grund der ausgeführten Versuchsreihen läßt sich zur maßanalytischen Sulfatbestimmung nach der Tüpfelmethode folgende Arbeitsvorschrift angeben:

Bei unbekannten Sulfatmengen werden stets zwei Titrationen, in aliquoten Teilen der Stammlösung, ausgeführt. Bei der ersten Titration wird die Bariumchloridlösung, deren Titer man durch gravimetrische Bestimmung ermittelt hat, in Anteilen von je einem halben Kubikzentimeter zugefügt. Nach dem Zusatz jedes halben Kubikzentimeters wird immer kräftig umgeschüttelt, 1 Tropfen mit einem dünnen Glasstab aus der Flüssigkeit herausgehoben und auf einen Filtrierpapierstreifen (Schleicher & Schüll, Nr. 598), der mit frisch bereiteter, gesättigter Natriumrhodizonatlösung getränkt ist, aufgetüpfelt. Dieser Vorgang wird so lange fortgesetzt, bis man beim Tüpfeln eine Rotfärbung auf dem Natriumrhodizonatpapier erhält. Durch die erste Titration ergibt sich auf ½ *ccm* genau die dem Sulfatbetrag äquivalente Menge $BaCl_2$-Lösung. Die zweite Titration dient der genauen Feststellung des Äquivalenzpunktes. Hierbei wird zu der entsprechend vorbereiteten Lösung zunächst in einem Guß diejenige Anzahl *ccm* $BaCl_2$-Lösung zufließen gelassen, die beim ersten Versuch als letzte, noch keine positive Endreaktion zeigte, sich von der äquivalenten Menge also höchstens um 0,5 *ccm* unterscheidet. Nun wird etwa 1 Minute kräftig geschüttelt und dann tropfenweise weiter titriert. Nach dem Zulassen jedes Tropfens wird umgeschüttelt und ein aus der Lösung herausgehobener Tropfen auf ein frisch bereitetes Natriumrhodizonatpapier aufgetüpfelt. Sobald sich bei der Tüpfelprobe die erste Rotfärbung zeigt, hat man den Äquivalenzpunkt erreicht. Der nächste Tropfen muß bereits eine kräftige Rotfärbung hervorrufen. Die Natriumrhodizonatlösung ist stets nur etwa 3 Stunden haltbar. Im normalen analytischen Bereich kommt man mit 0,333- und 0,2 n-$BaCl_2$-Lösung aus. Bei kleinen SO_4-Beträgen empfiehlt es sich, 0,1 n- und bei großen n-$BaCl_2$-Lösung zu verwenden.

Das beschriebene Verfahren der SO_4-Titration nach der Tüpfelmethode wird auch in jenen Fällen beibehalten, wo neben Sulfat verschiedene reaktionsfremde Anionen oder Kationen vorkommen, nur wird die zur Titration gelangende Lösung verschiedenartig vorbereitet, und zwar:

I. Bei Gegenwart von SO_4'' und $NH_4^{\cdot}$.

Die Sulfat enthaltende Lösung wird zunächst gegen Methylrot mit etwa 0,5 n-Ammoniak, bezw. etwa 0,5 n-Salzsäure, genau neutralisiert und dann noch mit 1 Tropfen 0,5 n-Ammoniak versetzt. Hierauf werden der Lösung noch 10—20% Aceton zugefügt. Bei SO_4-Mengen bis 0,05 *g* arbeitet man zweckmäßig in einem Volumen von 50 *ccm*, bei größeren

Sulfatbeträgen in 100 *ccm* Volumen. Bei Anwesenheit von Ammoniumsalz bis 5 *g*/100 *ccm* Endvolumen kann man bis 0,2 *g* SO_4 noch mit genügender Genauigkeit bestimmen. Bei reinen Ammoniumsulfatlösungen und kleinen Ammonsalzkonzentrationen genügen 10% Aceton. Bei sehr kleinen Sulfatbeträgen oder bei Anwesenheit sehr großer Ammoniumchloridmengen ist es zweckmäßig, mit 20% Acetonzusatz bei 100 *ccm* Endvolumen zu titrieren.

II. Bei Gegenwart von SO_4'' und $Na^{\cdot}$.

Die Lösung wird mit etwa 0,5 n-Ammoniak, bezw. etwa 0,5 n-Salzsäure, gegen Methylrot genau neutralisiert. Hierauf werden 20 *ccm* Aceton, 2 *g* NH_4Cl und 5 *ccm* n-Essigsäure je 100 *ccm* Endvolumen hinzugefügt. In reinen Na_2SO_4-Lösungen kommt man auch ohne NH_4Cl-Zusatz aus. Das Titrationsendvolumen soll bei Sulfatbeträgen bis 0,03 *g* SO_4 etwa 25 *ccm*, bis 0,06 *g* SO_4 etwa 50 *ccm* und bei höheren SO_4-Beträgen 100 *ccm* betragen. In reinen Na_2SO_4-Lösungen lassen sich SO_4-Beträge bis 0,2 *g* bei Anwesenheit von NaCl bis 5 *g*/100 *ccm* Endvolumen noch SO_4-Beträge bis 0,12 *g* mit genügender Genauigkeit bestimmen.

III. Bei Gegenwart von SO_4'' und $K^{\cdot}$.

Bei reinen K_2SO_4-Lösungen wird, wie unter II. angegeben, mit 20 *ccm* Aceton, 5 *ccm* n-Essigsäure und 2 *g* NH_4Cl-Zusatz/100 *ccm* Endvolumen gearbeitet.

Enthält die K_2SO_4-Lösung außerdem noch bis 0,5 *g* KCl, so kann das Sulfat bei Zusatz von 4 *g* NH_4Cl, 20 *ccm* Aceton und 5 *ccm* n-Essigsäure noch titriert werden. In reinen K_2SO_4-Lösungen und bei Gegenwart von KCl bis 0,5 *g* lassen sich SO_4-Beträge bis etwa 0,12 *g* mit genügender Genauigkeit bestimmen.

IV. Bei Gegenwart von SO_4'' und $Mg^{\cdot\cdot}$.

Bei reinen $MgSO_4$-Lösungen genügen 10% Aceton und 5 *ccm* n-Essigsäure in 100 *ccm* Endvolumen. Auf diese Art und Weise kann man bis zu 0,1 *g* SO_4 und darüber titrieren. Sind außer $MgSO_4$ noch bis zu 0,5 *g* $MgCl_2$ vorhanden, so wendet man 20% Aceton neben 5 *ccm* n-Essigsäure je 100 *ccm* Endvolumen an und kann bis 0,18 *g* SO_4 noch mit genügender Genauigkeit titrieren.

V. Bei Gegenwart von SO_4'' und S'', $S_2O_3''(S_4O_6'')$, SO_3''.

Zu diesem Gemisch werden 5 *ccm* konz. Glycerin, 10 *ccm* n-Essigsäure und 20 *ccm* Aceton je 100 *ccm* Endvolumen zugegeben, hierauf wird sofort mit 0,1 n-Jodlösung bis zur andauernden Gelbfärbung titriert. Der überschüssige Tropfen Jodlösung wird mit 0,1 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung zurückgenommen. Bei größeren Sulfidmengen wird ein Jodüberschuß dem Anionengemisch zugesetzt und hierauf etwa 5 Minuten vor dem Zurücktitrieren mit Thiosulfat stehen gelassen. Danach wird noch einige

Minuten unter zeitweiligem Umschütteln stehen gelassen, bevor mit $BaCl_2$-Lösung titriert wird.

VI. Bei Gegenwart von SO_4'' und ClO_4'.

Perchlorat-Ion bis zu 5 *g* in 100 *ccm* Endvolumen stört nicht. Es wird unter Zusatz von 20 *ccm* Aceton und 5 *ccm* n-Essigsäure in obigem Endvolumen titriert.

VII. Bei Gegenwart von SO_4'' und NO_3'.

In diesem Fall muß das Nitrat durch mehrmaliges Abdampfen mit konz. Salzsäure zerstört werden. Man neutralisiert die Lösung mit Ammoniak und verfährt dann weiter unter Berücksichtigung der anwesenden Fremdsalze, wie bereits angeführt worden ist.

Bestimmung des Sulfatgehalts in technischem Ammoniumsulfat.

Vorschrift: In einem 500 *ccm*-Meßkolben stellt man sich durch Auflösen einer Einwage von etwa 2 *g* Ammoniumsulfat eine 500 *ccm* betragende Stammlösung her. Von dieser werden in einen Titrierkolben 50 *ccm* abpipettiert. Nachdem man die vorhandene freie Säure mit Ammoniak gegen Methylrot genau neutralisiert hat, wird in der auf S. 24 beschriebenen Weise verfahren.

Beispiel: Einwage 1,9012 *g*/500 *ccm*. Zur Titration von 50 *ccm* wurden 14,22 *ccm* 0,2 n-$BaCl_2$-Lösung verbraucht (1 *ccm* = 0,00963 *g* SO_4) entsprechend: 72,0% SO_4, gewichtsanalytisch bestimmt 71,9% SO_4.

Brünn, Institut für analytische Chemie an der deutschen technischen Hochschule.

Beiträge zum Nachweis der Borsäure mit Alizarin.

Von

L. Szebellédy und **St. Tanay.**

Mitteilung aus dem I. Chemischen Institut der Kgl. Ung. Peter Pázmány-Universität zu Budapest.
(Direktor: Prof. publ. ord. Dr. T. Széki.)

[Eingegangen am 11. Juli 1936.]

Zahlreiche Oxyanthrachinone in konz. schwefelsaurer Lösung verändern ihre Farbe durch Zusatz von Borsäure auf charakteristische Art[1]). Nach F. Feigl und P. Krumholz[2]) sind von diesen Oxyanthrachinonen hauptsächlich das Alizarin S (1,2-Dioxyanthrachinonsulfosäure), das Purpurin (1, 2, 4-Trioxyanthrachinon) und das Chinalizarin (1, 2, 5, 8-

[1]) J. Houben, Das Anthracen und die Anthrachinone, S. 343 (1929). — [2]) Mikrochemie, Pregl-Festschrift, S. 77 (1929); vergl. diese Ztschrft. **98**, 284 (1934).

Tetraoxyanthrachinon) zum Borsäurenachweis geeignet. Nach ihrer Meinung wird der Farbumschlag wahrscheinlich durch eine innerkomplexe Veresterung verursacht.

Der eine von uns (Szebellédy) hat mit Frl. Józsa Gaál[1]) eine Methode zum Borsäurenachweis mit Hilfe einer Fluorescenzreaktion ausgearbeitet. Die als Reagens angewendete Cochenilletinktur zeigt mit Borsäure in einer Lösung vom p_H-Wert 5,8 bis 6,9 eine ganz spezifische gelbe Fluorescenz. Die Empfindlichkeit der Reaktion im Reagensglas beträgt, auf Borsäure berechnet, 12 γ in 0,5 *ccm* (Eprouvette), auf Bor berechnet 2 γ in 0,5 *ccm* (Eprouvette). Die Empfindlichkeit der Reaktion im mikrochemischen Maße ist, auf Borsäure berechnet, 0,5 γ in 0,025 *ccm*, auf Bor berechnet 0,1 γ in 0,025 *ccm*.

Es schien lohnend, die Frage zu untersuchen, ob das Alizarin S, das Purpurin und das Chinalizarin, welche zum Borsäurenachweis mit Hilfe einer Farbreaktion empfohlen worden sind, auch zum fluorescenz-analytischen Nachweis der Borsäure geeignet sind. Zu diesem Zweck standen uns nur Alizarin und Chinalizarin zur Verfügung. Die konz. schwefelsaure Lösung des Chinalizarins wies im filtrierten ultravioletten Licht weder rein, noch bei Zugabe von Borsäure Fluorescenzerscheinungen auf. Die konz. schwefelsaure Lösung des Alizarins dagegen fluorescierte in lebhaft gelber Farbe, welche durch Zusatz von Borsäure in lebhaftes Rot umschlug. Die Fluorescenzfarbe war in beiden Fällen der bei gewöhnlichem Licht sichtbaren, ursprünglichen Farbe ähnlich.

F. Feigl und P. Krumholz stellen den Borsäurenachweis mit Alizarin S folgenderweise an: 1 Tropfen einer 0,2%igen Lösung von Alizarin S in konz. Schwefelsäure, 1 Tropfen der auf Borsäure zu untersuchenden Lösung und 1 *ccm* konz. Schwefelsäure werden in einem kleinen Reagensglas leicht erwärmt. Dann wird der für Borsäure charakteristische Farbumschlag neben einer Vergleichsprobe beobachtet. In Gegenwart von Borsäure verändert sich die orangegelbe Farbe der Lösung von Alizarin in konz. Schwefelsäure in Rot. Die Nachweisgrenze beträgt 1 γ Bor (6 γ Borsäure).

In erster Linie untersuchten wir die Frage, ob in der Empfindlichkeit des Borsäurenachweises mit Alizarin ein Unterschied bemerkbar ist, je nachdem, ob die Reaktion bei natürlichem Licht oder bei gefiltertem ultravioletten Licht beobachtet wird.

Zu diesem Zweck bereiteten wir eine wäßrige Borsäurelösung (I), welche in 0,01 *ccm* 100 γ Bor enthielt, daraus durch Verdünnung auf das Zehnfache eine Lösung (II), welche in 0,01 *ccm* 10 γ Bor enthielt. Durch 10fache Verdünnung der Lösung II erhielten wir Lösung III, welche in 0,01 *ccm* 1 γ Bor enthielt, endlich durch 100fache Verdünnung

[1]) Diese Ztschrft. **98**, 255 (1934).

der Lösung II eine Lösung IV, welche in 0,01 *ccm* 0,1 γ Bor enthielt. Die Versuche wurden auf einer Tüpfelplatte aus weißem Porzellan ausgeführt, als Reagens verwendeten wir eine 0,02%ige Lösung des Alizarins in konz. Schwefelsäure. In jede Vertiefung der Tüpfelplatte wurden 0,5 *ccm* Reagens eingemessen. Dann wurde je 0,01 *ccm* der Lösungen I, II, III und IV (entsprechend den Bormengen 100 γ, 10 γ, 1 γ und 0,1 γ) in je eine Vertiefung zum Reagens hinzugefügt und mit einem Glasstab gut vermischt. Das Gemisch, welches 100 γ Bor enthielt, war dunkel ziegelrot gefärbt; die Farbe des Gemisches, welches 10 γ Bor enthielt, war lebhaft rot; das Gemisch, welches 1 γ Bor enthielt, wurde dunkel orangegelb, während die Farbe des Gemisches mit 0,1 γ Bor hell orange blieb und von der Farbe der Vergleichsproben nicht zu unterscheiden war.

Danach brachten wir die Tüpfelplatte in den Dunkelraum der analytischen Quecksilberlampe. Im gefilterten ultravioletten Licht trat der Farbenkontrast viel schärfer hervor. Im natürlichen Licht war die Farbe des 1 γ Bor enthaltenden Gemisches und die Farbe der Vergleichsproben dieselbe, nämlich orangegelb; ein Unterschied machte sich nur darin bemerkbar, daß das borhaltige Gemisch dunkler, die Vergleichsprobe etwas heller gefärbt war. Im gefilterten ultravioletten Licht dagegen fluorescierte das 1 γ Bor enthaltende Gemisch in rosenroter Farbe, die Vergleichsprobe in hellgelber Farbe. Zwischen der Farbe des 0,1 γ Bor enthaltenden Gemisches und der der Vergleichsprobe war jedoch auch bei gefiltertem ultravioletten Licht kein Unterschied zu bemerken.

Wir entnahmen nun mit Hilfe einer feinen Pipette 0,01 *ccm* aus dem Reaktionsgemisch, welches 1 γ Bor enthielt, und setzten ebenfalls 0,01 *ccm* Reagens daneben; bei natürlichem Licht war in der Farbe der Tröpfchen kein Unterschied wahrzunehmen, im gefilterten ultravioletten Licht fluorescierte dagegen das borhaltige Tröpfchen in rosenroter, die Vergleichsprobe in gelber Farbe. Auf diese Art konnten 0,02 γ Bor (0,1 γ Borsäure) festgestellt werden.

Danach untersuchten wir, ob die Gegenwart von anderen Anionen den Nachweis von Borsäure beeinflußt. Zu diesem Zweck bereiteten wir gemeinsame Lösungen der Borsäure und der Salze der am häufigsten vorkommenden Anionen. Diese Lösungen enthielten das Bor als Borsäure und das betreffende Anion im Verhältnis 1:1000. Wir verwendeten zu unseren Versuchen 0,01 *ccm* der Lösungen; in diesem Volumen befanden sich 1 γ Bor und 1000 γ des betreffenden Anions.

Es ergab sich aus unseren Versuchen, daß Carbonat, Sulfid, Sulfat, Phosphat und Chlorid im Verhältnis 1:1000 den Nachweis der Borsäure mit Alizarin weder bei natürlichem Licht, noch bei gefiltertem ultravioletten Licht stören.

Silicat, Bromid und Nitrat im Verhältnis 1:1000 stören

den Bornachweis bei natürlichem Licht, hingegen ist bei gefiltertem ultravioletten Licht die Borsäure nachweisbar.

Jodid und Chlorat im Verhältnis 1:1000 stören den Borsäurenachweis sowohl bei natürlichem, als auch bei gefiltertem ultravioletten Licht.

Die störende Wirkung der Jodide kann behoben werden, indem man zuerst in einer Vertiefung der Tüpfelplatte 0,01 *ccm* der zu untersuchenden Flüssigkeit und etwas Silbersulfatpulver mit Hilfe eines dünnen Glasfadens gründlich vermengt und erst dann langsam unter fortwährendem Rühren mit 0,2 *ccm* Reagens versetzt. Auf diese Art ist das Bor neben Jodid im Verhältnis 1:1000 nachweisbar.

Die störende Wirkung der Chlorate kann behoben werden, indem man in einer Vertiefung der Tüpfelplatte 0,01 *ccm* der zu untersuchenden Lösung und 1 Mikrotropfen einer 30%igen Formaldehydlösung mit Hilfe eines feinen Glasfadens gut vermischt und erst dann unter fortwährendem Rühren langsam 0,5 *ccm* Reagens hinzufügt. Auf diese Art kann man das Bor neben dem Chlorat im Verhältnis 1:1000 nachweisen.

Im Laufe der weiteren Versuche untersuchten wir, in welchem Maße die verschiedenen Kationen den Borsäurenachweis beeinflussen. Zu diesem Zweck bereiteten wir gemeinsame Lösungen der Borsäure und der Salze der am häufigsten vorkommenden Kationen. Wir verwendeten 0,01 *ccm* der Lösungen zu den Versuchen, in diesem Volumen waren immer 1 γ Bor und 1000 γ des betreffenden Kations gelöst.

Es ergab sich aus den Versuchen, daß von den Kationen Silber, Blei, Quecksilber II, Wismut, Kupfer, Cadmium, Arsen III, Nickel, Aluminium, Mangan, Zink, Calcium, Strontium, Barium, Magnesium, Kalium, Natrium, Ammonium im Verhältnis 1:1000 den Nachweis der Borsäure mit Alizarin weder bei natürlichem, noch bei gefiltertem ultravioletten Licht beeinflussen.

Die Kobalt- und Chromkationen im Verhältnis 1:1000 verhindern zwar den Borsäurenachweis mit Alizarin im natürlichen Licht infolge ihrer eigenen lebhaften Farbe, stören ihn aber bei gefiltertem ultravioletten Licht nicht.

Antimon III verhindert den Borsäurenachweis mit Alzarin sowohl bei natürlichem, als auch bei gefiltertem ultravioletten Licht. Antimon färbt nämlich das Reagens himbeerrot und fluoresciert in ähnlich roter Farbe, wie in Gegenwart von Borsäure.

Nur das dreiwertige Antimon verhindert die Reaktion, und auch diese Störung können wir beheben, indem wir in einer Vertiefung der Tüpfelplatte 0,01 *ccm* der zu untersuchenden Lösung und 1 Mikrotropfen Chlorwasser mit einem dünnen Glasfaden vermischen, dann abwarten, bis der Überschuß an freiem Chlor verschwunden ist, und erst nach 1—2 Minuten mit 0,5 *ccm* Reagens versetzen. Auf diese Art ist das Bor neben Antimon im Verhältnis 1:1000 nachweisbar.

Ferri-Ion verhindert den Nachweis der Borsäure mit Alizarin sowohl bei natürlichem, als auch bei gefiltertem ultravioletten Licht. Da aber die Reaktion nur durch das dreiwertige Eisen verhindert wird, können wir diese Störung beheben, indem wir zuerst 1 Tropfen Wasser zu 0,01 *ccm* der zu untersuchenden Lösung in einer Vertiefung der Tüpfelplatte geben, mit Zinn(II)-chlorid-Pulver vermischen und erst dann langsam unter Rühren mit 0,5 *ccm* Reagens versetzen. Auf diese Art kann das Bor neben Eisen im Verhältnis 1:1000 nachgewiesen werden.

Da die allgemein gebräuchlichste Curcumareaktion der Borsäure auch von Zirkon, Titan-, Tantal-, Niob- und Molybdänsäure hervorgerufen wird, dehnten wir unsere Untersuchungen auch auf diese Stoffe aus. Keine der oben aufgezählten Stoffe im Verhältnis 1:1000 stört den Nachweis der Borsäure mit Alizarin, weder bei natürlichem, noch bei gefiltertem ultravioletten Licht.

Die Nebelbildung bei der Destillation.

Von

D. Balarew und **N. Kolarow.**

[Eingegangen am 13. August 1936.]

Die Flüssigkeitstropfen von typisch kolloidalen Dimensionen sind unter bestimmten Bedingungen, wenn sie von den Dämpfen der Flüssigkeit umgeben sind, am stabilsten. Da bei einer Destillation unter Sieden immer Tropfen mit ganz verschiedenen Dimensionen entstehen müssen, werden die dabei sich bildenden Tropfen von einer gewissen Dispersität an, nicht mehr infolge ihrer Schwere in die kochende Flüssigkeit niederfallen, sondern als Nebel mit den Dämpfen der Flüssigkeit zum Kühler geführt werden. Wegen des beim Kochen schwankenden Druckes und der dabei wechselnden Temperatur der Dämpfe werden manche von den Nebeltropfen im gegebenen Zeitpunkt verdampfen, andere sich vergrößern und in die siedende Flüssigkeit zurückfallen. Bei der auf ihrem Wege etwa eintretenden Berührung der ununterbrochen mit Flüssigkeit bedeckten Glaswände, bezw. beim Anstoßen an diese, ebenso auch beim Zusammentreffen, bezw. Zusammenstoßen miteinander, werden andere Tropfen als solche auch verschwinden, bezw. niederfallen. Es besteht aber die Wahrscheinlichkeit, daß im gegebenen Zeitintervall eine bestimmte Anzahl Nebeltropfen den nach unten gehenden Teil des Kühlers erreichen und dort zusammen mit dem Kondensat der Dämpfe in das Destillat übergehen wird. Falls wir eine Lösung fester Substanzen, z. B. die Wasserlösung eines Krystallsalzes destillieren, werden bei bestimmter Überhitzung manche Nebeltropfen verdampfen, wobei Rauch des betreffenden Krystallsalzes entsteht, der zusammen mit den Wasserdämpfen und mit

dem unverändert gebliebenen Lösungsnebel nach dem Kühler geht, während bei bestimmter Unterkühlung auf den Nebeltropfen und auf den Rauchteilchen sich wieder Wasser kondensiert.

Man muß übrigens erwarten, daß überhaupt bei jeder Destillation Anteile der Beimengungen der abdestillierten Flüssigkeit als Nebel und gegebenenfalls als Staub zusammen mit den Dämpfen übergehen und das Destillat verunreinigen.

Wir haben nur mit Chloriden gearbeitet, da Mengen kleiner als 0,1 *mg* Cl′ sicher und schnell nachgewiesen werden können. Die Menge des in das Destillat übergehenden Chlors wurde nur nach der Stärke der Trübung beurteilt.

Aus den achtmal umkrystallisierten Salzen NaCl, KCl und KBr und von $CaCl_2$.aq. (Kahlbaum mit Garantieschein) wurden Lösungen bestimmter Konzentration dargestellt.

I. Die 5—10%igen Lösungen wurden destilliert, indem sich vor dem Kühler nur ein gewöhnlicher Destillationsaufsatz befand.

Das Destillat aller Salze enthielt große Mengen von Cl′.

II. Da die Hydrolyse, bezw. die Verunreinigung der Salze durch freie Säuren, in diesem Falle eine HCl-Destillation bedingen könnte, so wurden die Versuche I wiederholt, vorher aber zu den zu destillierenden Lösungen genügende Mengen von NaOH, bezw. KOH, bezw. $Ca(OH)_2$ zugefügt.

Das Destillat enthält fast dieselbe Menge von Cl′ wie bei den Versuchen I.

III. Falls Cl′ wirklich in Form von Nebeltropfen, bezw. Staubteilchen von der destillierten Flüssigkeit übergeht, so müßte beim stärkeren Kochen eine größere Menge von Cl′ in das Destillat übergehen.

Die Destillation der wäßrigen Lösungen der obengenannten Salze wurde ausgeführt einerseits durch kräftiges Kochen, andererseits durch Hindurchleiten von Wasserdämpfen und schwaches Erhitzen. Die Versuche haben gezeigt, daß in dem ersten Fall die überdestillierte Chlor-Ionenmenge viel größer ist.

IV. Es war wenig wahrscheinlich, aber trotzdem möglich, daß bei den Versuchen I, II und III eine Verunreinigung einfach durch Spritzen von Teilen der siedenden Flüssigkeit in den Kühler gelangt. Darum wurden die Versuche II und III wiederholt, aber anstatt des einfachen Destillationsaufsatzes wurde eine 25 *cm* lange Fraktionskolonne, die mit 35 kleinen Glasröhrchen von 2 *cm* Länge gefüllt war, benutzt.

Bei allen Versuchen haben wir in dem Destillat wieder Cl′ nachgewiesen.

V. Falls das Chlor-Ion nicht wie die Borsäure zusammen mit Wasserdämpfen molekular, z. B. als NaCl, sondern kolloidal als Nebel, bezw. Staub bei der Destillation übergeht, so müßte bei der Verlängerung

des Weges der Dämpfe auch die Menge des Chlor-Ion im Destillat sich vermindern, da dabei die Wahrscheinlichkeit eines Zusammentreffens der Nebeltropfen, bezw. Staubteilchen mit den Gefäßwänden und miteinander sich vergrößert.

Und in der Tat verminderte sich die Cl-Menge in dem Destillat im Vergleich zu den Versuchen IV beim Wiederholen der Versuche II und III mit einer 1 *m* langen Fraktionskolonne, die mit 110 in Unordnung befindlichen Glasröhrchen gefüllt war, aber bei keinem Versuch wurden analytisch nicht nachweisbare Grenzen erreicht.

VI. Falls die Alkalichloride wirklich in Form von Nebeln verdampfen, so durfte bei einer Destillation ohne Kochen kein Chlor-Ion in das Destillat übergehen. Die NaCl- und KCl-Lösungen wurden ohne Kochen destilliert, indem der Kolben mit der Salzlösung durch eine kochende gesättigte NaCl-Lösung erwärmt wurde; die Dämpfe wurden durch einen langsamen Luftstrom aus dem Kolben zum Kühler getrieben.

Das Destillat enthält kein Chlor-Ion.

Alle diese Versuche bestätigen übrigens unsere Annahme, daß bei jedem Kochen Nebel entstehen. Je kräftiger das Kochen (Versuch III) ist, desto größer ist die Anzahl der dabei entstehenden Nebeltröpfchen; je länger der Weg der Dämpfe (Versuche IV und V) ist, desto kleiner ist die Anzahl der Nebeltröpfchen. Beim Abdampfen ohne Kochen (Versuch VI) entsteht, wenigstens bei unserer Art zu arbeiten, kein Nebel.

Bei Ausführung verschiedener Versuche wurde festgestellt, daß, wie zu erwarten war, bei Verminderung der Konzentration der zu destillierenden Lösungen, sich auch die Menge des Chlor-Ions im Destillat vermindert. Bei den Versuchen, z. B. beim starken Kochen 1%iger KCl-Lösungen, enthält das Destillat noch Spuren von Cl′.

Die Vorschriften für die Destillation des Wassers für spezielle analytische Zwecke sind in der Literatur verschieden. Manche Autoren empfehlen kräftiges Kochen, andere ruhiges, wieder andere doppelte Destillation unter Zufügen von $KMnO_4$ zu dem einmal destillierten Wasser usw. Unsere Arbeiten geben die durch Versuche bestätigten Bedingungen zur Herstellung möglichst reinen destillierten Wassers — das sind mehrmalige Destillationen.

Es ist interessant, festzustellen, wo die Grenze der elektrischen Leitfähigkeit des ultrareinen[1]) Wassers liegen wird, falls man beim Destillieren unsere oben angeführten Ergebnisse berücksichtigt.

Sofia, Institut für anorganische Chemie der Universität.

[1]) E. W. Washburn, Journ. Americ. Chem. Soc. **40**, 122 (1918); vergl. diese Ztschrft. **57**, 449 (1918).

Zur quantitativen Bestimmung des Isopropylalkohols.

Von

Hikmet Kemal.

[Eingegangen am 13. Juli 1936.]

Prinzip der Methode: Isopropylalkohol ist ein einwertiger sekundärer aliphatischer Alkohol. Beim Vereinigen mit einem Atom Sauerstoff geht er in Aceton über. Das gebildete Aceton kann mit Jod titriert werden. Diese Reaktion vollzieht sich nach der Gleichung:

$$2\,CH_3 . CHOH . CH_3 + O_2 = 2\,CH_3 . CO . CH_3 + 2\,H_2O.$$

Um zu verhindern, daß sich mehr als 1 Molekül Sauerstoff an der Reaktion beteiligt und die Oxydation weitergeht, darf, wie die Erfahrung lehrt, nur in der Kälte bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure mit Kaliumdichromat oxydiert werden.

Daher ist es notwendig, vorher eine 0,1 n-Lösung von Isopropylalkohol herzustellen. Die 0,1 n-Lösung von Isopropylalkohol ist aber nichts anderes als eine Lösung von 1 *g* Isopropylalkohol im Liter, da 1000 *ccm* 0,1 n-Jodlösung $58/6 = 9{,}67$ *g* Aceton und $60/6 = 10$ *g* Isopropylalkohol entsprechen.

Der Vorgang wird durch folgende Gleichungen veranschaulicht:

$$6\,KOH + 6\,J = 3\,KOJ + 3\,KJ + 3\,H_2O$$

$$3\,KOJ + CH_3 . CO . CH_3 = 3\,KOH + CH_3 . CO . CJ_3$$

$$CH_3 . CO . CJ_3 + 3\,KOH = CH . J_3 + CH_3COOK + 2\,KOH.$$

Ausführung der Methode: Man pipettiert in einen Kolben von 250 *ccm* Inhalt 15 *ccm* einer Lösung von 1 *g* Isopropylalkohol im Liter[1]), dann fügt man 0,4 *g* gepulvertes Kaliumdichromat und 3 *ccm* 4%iger Schwefelsäure hinzu und schüttelt den Kolben bis zur völligen Auflösung des Dichromats; nachher läßt man 24 Stunden stehen.

Die so vorbereitete Lösung wird mit n-Kalilauge alkalisch gemacht. Zur Destillation verdünnt man mit etwa 100 *ccm* Wasser, gibt einige Bimssteinstücke zu, um das Stoßen zu verhindern, und destilliert etwa 60 *ccm* in die Vorlage über. Man fügt zu dem Destillat 40 *ccm* n-Kalilauge und 25 *ccm* 0,1 n-Jodlösung hinzu und läßt 15 Minuten stehen. Hierauf säuert man die Lösung mit Salzsäure (1:1) an und setzt dadurch Jod in Freiheit, das mit einer 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert wird.

[1]) Zu den Versuchen wurde reiner acetonfreier Isopropylalkohol verwendet von C. A. F. Kahlbaum, rein, acetonfrei, (Siedepunkt: 81 bis 82°, spezifisches Gewicht 0,784 bei 19°). Von der Acetonfreiheit des verwendeten Isopropylalkohols habe ich mich besonders überzeugt.

Wie 34 Versuche ergeben haben, benötigt man für 15 *ccm* einer 0,1 n-Lösung von Isopropylalkohol 14,8 *ccm* einer 0,1 n-Jodlösung.

Danach sind 0,2 *ccm* Jodlösung weniger verbraucht worden als Isopropylalkohollösung. Dieser Minderverbrauch ist darauf zurückzuführen, daß der Isopropylalkohol nicht 100%ig war. Für die Praxis ist dieser Fehler nicht von Belang.

Zur Bestimmung von Cadmium in Zinkkonzentraten und metallischem Zink.

(Methode der inneren Elektrolyse unter Anwendung einfachster Apparatur.)

Von

J. J. Lurje und M. I. Troitzkaja[1]).

Moskau, Staatliches Institut farbiger Metalle.

[Eingegangen 27. Mai 1936.]

Die Methode der elektrolytischen Fällung von Metallen innerhalb eines galvanischen Elements durch dessen elektromotorische Kraft ist noch verhältnismäßig neu. Wenn die Methode auch 1903 zuerst von A. Hollard[2]) zur Trennung kleiner Mengen Nickel von größeren Mengen Zink angewendet und dann wieder 1919 von M. François[3]) herangezogen wurde, so hat sie eigentlich erst 1930, nach dem Erscheinen der Arbeiten von H. J. S. Sand[4]) und Ella M. Collin[5]), Eingang in das analytische Laboratorium gefunden. Von Sand und Ella M. Collin stammt auch die Bezeichnung „Methode der inneren Elektrolyse".

Sowohl die erstgenannten Autoren als auch Ella M. Collin benutzten komplizierte Apparate, bei denen Anoden- und Kathodenraum durch eine halbdurchlässige Scheidewand getrennt waren.

W. I. Koloszow und J. J. Lurje[6]) zeigten an dem Beispiel der Bestimmung von Wismut in metallischem Blei, daß man bei einem bestimmten p_H-Wert der Lösung (gegebenenfalls durch Ersatz der salpetersauren Lösung durch eine essigsaure) die halbdurchlässige Scheidewand vermeiden kann. Man benutzt dabei ein gewöhnliches Platinnetz, das durch einen Draht mit der Bleiplatte verbunden ist.

Wir haben nun den Gedanken der eben genannten Verfasser weiter entwickelt und eine Schnellmethode zur Bestimmung von Cadmium in ver-

---

[1]) Aus dem Russischen übersetzt von W. Dehio. — [2]) Bull. Soc. Chim. **29**, 116 (1903); vergl. diese Ztschrft. **83**, 127 (1931). — [3]) Ann. Chim. [9] **12**, 178 (1919); vergl. diese Ztschrft. **64**, 348 (1924). — [4]) Analyst **55**, 309 (1930); vergl. diese Ztschrft. **83**, 127 (1931). — [5]) Analyst **55**, 312, 495, 680 (1930); **56**, 90 (1931); vergl. diese Ztschrft. **83**, 128 (1931); **89**, 444 (1932). — [6]) Handelsstandard S. S. S. R. (Russ.). Farbige Metalle, Ausgabe **45**.

schiedenen metallurgischen Produkten ausgearbeitet. Die Apparatur haben wir durch eine möglichst einfache ersetzt (Abb. 1), die sich bequem in jedem Laboratorium herstellen läßt; sie besteht aus einem gewöhnlichen Platinnetz zur Elektrolyse (nach Arthur Fischer), an dem eine rechtwinklig gebogene Zinkplatte befestigt ist. Die anfängliche Zusammenstellung der Apparatur, wie sie von Koloszow und Lurje verwendet wurde, ist hier insofern verbessert, als die Zinkplatte in die Mitte des Platinnetzes gebracht wurde, wodurch eine gleichmäßigere Verteilung des Cadmiums auf dem Platinnetz erzielt wird; auch sind beide Teile des besseren Kontaktes wegen durch einen Kupferdraht verbunden.

Experimenteller Teil.

Zu den ersten Versuchen dienten Mischungen reiner Lösungen von Cadmiumsulfat und Zinksulfat. Zu diesen Lösungen setzten wir soviel Essigsäure und Natriumacetat zu, daß die Lösungen p_H-Werte von 4,0; 4,2; 4,4; 4,6, 4,8, 5,0; 5,2; 5,4; 5,6; 5,8 und 6,0 zeigten.

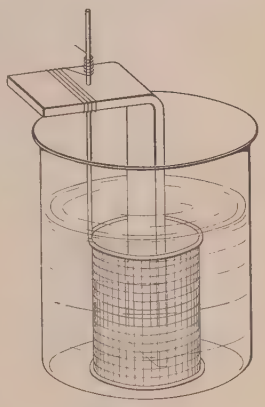


Abb. 1.

Wir erwärmten die Lösungen auf 75—80° und gaben die Apparate in die verschiedenen Gefäße; nachher wurden die Platinnetze von den Zinkplatten abgenommen, gewaschen, getrocknet und gewogen. Die Flüssigkeiten untersuchten wir sorgfältig auf zurückgebliebene Anteile von Cadmium.

In den Lösungen mit einem p_H-Wert von 4,0 war das Cadmium fast gar nicht niedergeschlagen, geringe Mengen fanden sich noch in den Lösungen mit p_H-Werten von 4,2—4,4. Vollständige Fällungen wurden bei p_H-Werten von 4,6—5,6 erreicht. Bei p_H-Werten von 5,8 und 6,0 hatte sich wohl alles Cadmium am Platinnetz niedergeschlagen, gleichzeitig mit ihm aber auch etwas Zink. Mithin eignen sich am besten Lösungen mit p_H-Werten von 4,6—5,6 zur Fällung des Cadmiums. Wir haben daher auch bei allen weiteren Versuchen Lösungen mit einem p_H-Wert von 5,2 verwendet.

Diese Konzentration der Wasserstoff-Ionen erhält man durch Zusatz von soviel Essigsäure zu einer neutralen Lösung, daß diese einer 0,1 n-Essigsäure entspricht (auf 250 *ccm* 1,65 *ccm* 85%iger Essigsäure), unter Zufügen von 5,9 *g* Natriumacetat auf 250 *ccm* Lösung.

Bei den ersten Versuchen stießen wir auf die Schwierigkeit, daß sich der dichte und glänzende Cadmiumniederschlag beim Abwaschen des Platinnetzes teilweise im destillierten Wasser löste, eine Erscheinung, die H. Alders und A. Stähler bei Zink beobachtet haben. Wir haben

daraufhin das Platinnetz mit dem darauf niedergeschlagenen Cadmium auf die verschiedenste Weise abgewaschen und erhielten zuletzt mit folgender Methode vollständig befriedigende Ergebnisse:

Man hebt die beiden miteinander verbundenen Elektroden aus der Lösung, wobei man sie mit Gummihandschuhen anfaßt, stellt sie in ein Gefäß mit 200—250 *ccm* Wasser von 80°, dem 2—3 Tropfen Essigsäure zugesetzt sind, und stellt das Gefäß auf 20—30 Minuten auf ein heißes Wasserbad. Sollte dabei etwas Cadmium in Lösung gehen, so schlägt es sich in dieser Zeit wieder auf der Netzelektrode nieder. Dann hebt man die Elektroden heraus, trennt sie voneinander, wäscht die Netzelektrode durch Eintauchen in starken 80—96%igen Alkohol und trocknet sie darauf bei 90—100°. Verdünnter Alkohol darf in keinem Falle verwendet werden, da sich das Cadmium darin teilweise löst. Bei Anwendung der beschriebenen Methode des Abwaschens erhält man auf der Netzelektrode quantitative Niederschläge, wie Tabelle I beweist.

Tabelle I.

Angewendet Zink *g*	Angewendet Cadmium *g*	Gefunden Cadmium *g*	Bemerkungen
0,68	0,0200	0,0202	Die Fällungen wurden bei einem pH-Wert von 5,2 ausgeführt.
0,68	0,0200	0,0200	
0,68	0,0200	0,0204	
0,68	0,0100	0,0101	
0,68	0,0100	0,0102	
0,68	0,0100	0,0100	
0,68	0,0010	0,0011	
0,68	0,0010	0,0010	
0,68	0,0010	0,0010	
0,68	0,0010	0,0010	
0,68	0,0005	0,0005	
0,68	0,0005	0,0005	
0,68	0,0005	0,0004	
0,68	0,0005	0,0005	

Bestimmung von Cadmium in Zinkkonzentraten.

Die Bestimmung von Cadmium nach der Methode der inneren Elektrolyse wird durch solche Metall-Ionen gestört, deren Oxydationspotential Metall/Metall-Ion höher ist als das Oxydationspotential $Zn/Zn^{\cdot\cdot}$, also durch Eisen, Kobalt, Nickel, Zinn, Blei, Antimon, Wismut, Arsen, Kupfer, Quecksilber, Silber, Platin und Gold. Von diesen Elementen finden sich in Zinkerzen und Zinkkonzentraten Eisen, Blei und Kupfer in größeren Mengen; in bedeutend geringerem Maße finden sich Antimon,

Wismut und Arsen. Das Vorkommen von Zinn in Zinkkonzentraten ist verhältnismäßig selten und noch seltener findet sich Nickel. Gewöhnlich geht Silber in das Bleikonzentrat, es fehlt daher in Zinkkonzentraten. Gold, Platin und Quecksilber sind in Zinkkonzentraten nicht vorhanden. Der Cadmiumbestimmung in Zinkkonzentraten muß daher die Entfernung von Blei, Eisen, Kupfer, Antimon, Wismut und Arsen vorausgehen.

Wir verwendeten zur Untersuchung ein ungeröstetes Zinkkonzentrat der Tscheljabinskischen Fabrik. Die Bestimmung des Cadmiums in der Probe nach der üblichen klassischen Methode (Fällung mit Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung, Trennung von Kupfer durch Fällung des Cadmiums mit Schwefelwasserstoff in Gegenwart von KCN oder durch elektrolytische Abscheidung des Kupfers in salpetersaurer Lösung und endlich die Trennung von Zink durch mehrfache Fällung des Cadmiums mit Schwefelwasserstoff in schwefelsaurer Lösung) ergab einen Gehalt an Cadmium von genau 0,10%.

Analysengang.

Man gibt die Einwage (1—3 *g*) in einen 250 *ccm* fassenden Erlenmeyerkolben, feuchtet sie mit Wasser an, deckt mit einem Uhrglase zu und gibt 5—10 *ccm* Salpetersäure (D 1,42) hinzu; sobald die anfangs stürmische Reaktion beendet ist, erwärmt man den Kolben auf einem Sandbad bis zur Vertreibung der Hauptmenge der Stickoxyde. Man kühlt leicht ab, gießt 7—10 *ccm* Schwefelsäure (D 1,84) zu und erhitzt bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen. Nach dem Abkühlen auf 50—60° verdünnt man mit 100 *ccm* Wasser und erwärmt bis zur völligen Auflösung der Sulfate. Das zurückbleibende Ungelöste besteht aus taubem Gestein und Bleisulfat.

Die Lösung kühlt man auf 60—70° ab und neutralisiert sie mit Ammoniak, ohne vorherige Filtration, bis zum Auftreten einer schwachen Trübung von $Fe(OH)_3$, die man durch Zugabe von 20 *ccm* (bei Einwagen von 1 *g*) oder 30 *ccm* (bei Einwagen von 3 *g*), einer gesättigten Lösung von schwefliger Säure entfernt.

Man stellt die Lösung auf ein Wasserbad, das bis nahe zum Kochen erhitzt ist, bis die gelbe Farbe der Ferrisalze verschwunden ist, und gibt dann auf je 0,025 *g* Kupfer 5 *ccm* einer 2%igen Lösung von Ammoniumrhodanid in gesättigter schwefliger Säure hinzu. Dann fügt man wenig Papiermasse zu, kocht 5 Minuten, setzt noch 5 *ccm* schweflige Säure zu und kühlt auf Zimmertemperatur ab. Wenn der Niederschlag sich zusammengeballt und sich am Boden des Kolbens abgesetzt hat, filtriert man durch ein dichtes Filter (Blauband) von 11 *cm*, bringt den Niederschlag auf das Filter und wäscht ihn 6—8mal mit kleinen Mengen einer 5%igen Ammoniumsulfatlösung aus. Das Filtrat kocht man bis zur Entfernung der schwefligen Säure (Zugabe einiger Glasperlen erforderlich),

oxydiert das Eisen durch Hinzufügen von 5 *g* Ammoniumpersulfat und kocht dann 15—20 Minuten lang, um den Überschuß an Ammonpersulfat zu zerstören. (Hierbei fällt häufig Mangan als Dioxydhydrat aus.) Die erhaltene Lösung, deren Volumen nicht mehr als 200 *ccm* betragen darf, gießt man in dünnem Strahl unter häufigem Umschwenken in 100 *ccm* verdünntes Ammoniak (30 *ccm* 25%iges Ammoniak und 70 *ccm* Wasser), läßt den Niederschlag sich zusammenballen, filtriert durch ein gewöhnliches Filter (Schwarzband) von 12,5 *cm* und wäscht den Niederschlag 8—10mal mit heißem Wasser aus.

Der Niederschlag von Ferrihydroxyd enthielt quantitativ alles Antimon, Wismut und Arsen, das etwa vorhanden sein konnte. Da der Niederschlag möglicherweise auch geringe Mengen Cadmium enthalten konnte, haben wir Versuche mit Umfällung des Niederschlags ausgeführt. Die Resultate zeigten aber, daß bei den geringen Mengen Cadmium in Zinkkonzentraten eine einmalige Fällung des Ferrihydroxyds genügt. Die Cadmiumwerte bei 1maliger und 2maliger Fällung des Eisenhydroxyds zeigten Übereinstimmung (Tabelle II).

Tabelle II.

Einwage *g*	Zunahme des Platinnetzes *g*	Gefunden Cadmium durch Elektrolyse %	Gefunden Cadmium nach der H_2S-Methode %	Bemerkungen
1,000	0,0010	0,10	0,10	Der Niederschlag von $Fe(OH)_3$ wurde umgefällt; die Filtrate wurden vereinigt.
„	0,0010	0,10	„	
„	0,0011	0,11	„	
„	0,0011	0,11	„	
„	0,0010	0,10	„	
„	0,0010	0,10	„	
„	0,0010	0,10	„	
„	0,0010	0,10	„	
„	0,0010	0,10	„	
2,000	0,0020	0,10	„	
„	0,0020	0,10	„	
„	0,0020	0,10	„	
3,000	0,0034	0,11	„	
„	0,0032	0,11	„	
2,000	0,0022	0,11	„	Einmalige Fällung von $Fe(OH)_3$
„	0,0022	0,11	„	
„	0,0020	0,10	„	
„	0,0020	0,10	„	
„	0,0020	0,10	„	

Das nach der Eisenfällung erhaltene Filtrat kocht man zur Entfernung des Ammoniaks, säuert es mit Schwefelsäure an, dampft es auf 200 *ccm* ein und bringt es in ein Gefäß von 6,5—7 *cm* Durchmesser. Hierauf neutralisiert man es wieder mit Ammoniak gegen Methylrot bis zur hellgelben Färbung, gibt 1,65 *ccm* 85%ige Essigsäure oder die entsprechende Menge einer verdünnteren Essigsäure und 5,9 *g* Natriumacetat zu und verdünnt auf 250 *ccm*.

Jetzt erwärmt man die Lösung auf 70—80°, taucht das Elektrodensystem ein, läßt es 30 Minuten in der Lösung stehen, hebt es dann in der oben beschriebenen Weise heraus und wägt zuletzt die Netzelektrode, an der sich das Cadmium abgeschieden hat. Nach jedem Versuch muß die Zinkplatte sorgfältig mit Schmirgelpapier gereinigt werden.

Die bei der Untersuchung des Zinkkonzentrats erhaltenen Analysenwerte gibt Tabelle II.

Der Analysengang eines gerösteten Zinkkonzentrats unterscheidet sich von dem eines nicht gerösteten nur durch die Verwendung von Salzsäure bei der Auflösung der Probe, da sich geröstete Konzentrate in Salpetersäure allein schlecht lösen. Die Resultate der Analyse eines gerösteten Zinkkonzentrats sind in Tabelle III zusammengestellt.

Tabelle III.

Einwage *g*	Zunahme des Platinnetzes *g*	Gefunden Cadmium durch Elektrolyse %	Gefunden Cadmium nach der H_2S-Methode %
3,000	0,0036	0,12	0,12
„	0,0034	0,11	„
„	0,0034	0,11	„
„	0,0034	0,11	„
2,000	0,0023	0,12	„
„	0,0024	0,12	„
„	0,0023	0,12	„
„	0,0024	0,12	„

Analyse von metallischem Zink.

Die Bestimmung des Cadmiums in metallischem Zink wird durch die ziemlich starke Konzentration der Zink-Ionen und das folglich recht geringe Normalpotential ($Zn/Zn^{\cdot\cdot}$) an der Zinkelektrode erschwert, da dieses Potential zur völligen Abscheidung des Cadmiums nicht genügt. Wir trennten daher den größten Teil des Zinks vom Cadmium nach der gewöhnlichen Methode ab. (Fällung der Schwermetalle durch tropfenweise Zugabe von Natriumsulfid bis zur Bildung eines weißen Niederschlags.) Diese scheinbar überflüssige Operation verlängert nicht —

wie es den Anschein hat — die Dauer der Analyse, sondern verkürzt sie dadurch, daß damit das Eindampfen eines größeren Flüssigkeitsvolumens bis zum Auftreten von SO_3-Dämpfen vermieden wird, wie ein solches bei der Analyse von Zinkkonzentraten ausgeführt wurde.

Zur Bestimmung des Cadmiums in metallischem Zink benutzten wir zwei Sorten Elektrolytzink, ein Muster höchster Reinheit und ein solches der Marke 4, wobei wir mit Einwagen von 10 *g* der ersten Sorte, und von 2 *g* der Sorte Marke 4 arbeiteten.

Analysengang.

Die Einwagen löst man in einem Erlenmeyerkolben in verdünnter Salpetersäure. Man nimmt dazu für 2 *g* Einwage 20 *ccm* Salpetersäure (D 1,4) und 25 *ccm* Wasser und bei 10 *g* Einwage die doppelten Mengen. Nach erfolgter Auflösung bringt man die Lösung in einen 750 *ccm*-Kolben, gibt Ammoniak bis zur völligen Auflösung des Zinkhydroxyds hinzu, verdünnt mit heißem Wasser auf 500 *ccm* und setzt unter starkem Umschwenken 50 *ccm* einer 2%igen Natriumsulfidlösung zu. Auf diese Weise fällten wir absichtlich ungefähr 0,5 *g* Zink, damit die nachfolgende Elektrolyse unter normalen Bedingungen erfolgen sollte; bei zu geringem Zinkgehalt der Lösung erhöht sich die elektromotorische Kraft des galvanischen Elementes und dadurch tritt die Möglichkeit ein, daß sich an dem Platinnetz kleine Mengen Zink zusammen mit dem Cadmium niederschlagen.

Die Lösung mit dem Niederschlage stellt man für 1 Stunde auf ein Wasserbad, dekantiert dann die klare Flüssigkeit ab, bringt den Niederschlag auf ein Filter, löst ihn — ohne auszuwaschen — auf dem Filter durch tropfenweise Zugabe von Salpetersäure (1:1) und sammelt die Lösung in einem kleinen Kolben. Das Filter wäscht man sorgfältig mit Wasser, das mit Salpetersäure angesäuert ist, aus, gibt zur Lösung 7 *ccm* konz. Schwefelsäure und dampft bis zum Auftreten von SO_3-Dämpfen ein.

Den Kolbeninhalt verdünnt man nach dem Abkühlen mit 75 *ccm* Wasser und kocht bis zur Auflösung der Sulfate. Dann kühlt man auf 60—70° ab, gibt einige Tropfen Methylrotlösung und darauf Ammoniak bis zum Umschlag des Indikators zu, sowie 10 *ccm* einer gesättigten Lösung von schwefliger Säure und 1,5 *ccm* einer 5%igen Kupfersulfatlösung (da kleine Mengen Kupfer schwer quantitativ zu fällen sind). Man läßt die Mischung 10 Minuten auf einem warmen Wasserbad stehen, fällt das Kupfer durch Zugabe von 5 *ccm* einer Lösung von 2% Ammoniumrhodanid in gesättigter schwefliger Säure, gibt Papiermasse zu, kocht 5 Minuten und kühlt auf Zimmertemperatur ab. Darauf filtriert man vom gefällten Cuprorhodanid ab und wäscht den Niederschlag mit 5%iger Ammoniumsulfatlösung aus. Das Filtrat kocht man bis zur Vertreibung der schwefligen Säure, löst darin 0,5 *g* Alaun (zur besseren Koagulation von $Fe(OH)_3$ und zur völligen Entfernung von Antimon, Wismut, Blei

und Arsen), gibt 2 *g* Ammoniumpersulfat zu und zersetzt den Überschuß durch 10 Minuten langes Kochen. Dann fällt man Eisen, Alaun usw. mit Ammoniak, gibt davon einen geringen Überschuß zu und filtriert, sobald sich der Niederschlag zusammengeballt hat, durch ein gewöhnliches Filter (Schwarzband). Den Niederschlag wäscht man 5—6mal mit 2%iger Ammoniumsulfatlösung aus, dampft das Filtrat auf 200 *ccm* ein und bestimmt im Filtrat das Cadmium wie bei der Analyse von Zinkkonzentraten angegeben ist. Die Ergebnisse unserer Versuche zeigt Tabelle IV.

Tabelle IV.

Einwage *g*	Zunahme des Platinnetzes *g*	Gefunden Cadmium durch Elektrolyse %	Gefunden Cadmium nach der H_2S-Methode %	Bemerkungen
2,000	0,0022	0,11	0,11	Unreines Zink
2,000	0,0022	0,11	0,11	
2,000	0,0020	0,10	0,11	
2,000	0,0022	0,11	0,11	
10,000	0,0032	0,032	nicht ausgeführt	Elektrolyt-Zink
10,000	0,0036	0,036		

Zusammenfassung.

1. Die Trennung des Cadmiums von Zink durch die Methode der inneren Elektrolyse wird mit einer einfachen Apparatur (Platinnetz, verbunden mit einer Zinkplatte) ohne halbdurchlässige Scheidewand und ohne Rührwerk ausgeführt.

2. Es werden Analysengänge zur Bestimmung von Cadmium nach der Methode der inneren Elektrolyse in Zinkkonzentraten und metallischem Zink gegeben.

3. Man erhält dabei sehr genaue Resultate; die Analysengänge sind einfacher und schneller ausführbar als die gewöhnliche Fällung mit Schwefelwasserstoff.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

R. Fresenius. H. Brückner.

Literatur. P. Wulff, Anwendung physikalischer Analysenverfahren in der Chemie. 239 Seiten. Verlag von Rudolph Müller & Steinicke, München 1936. Preis geb. RM 8.80.

Die physikalischen Analysenverfahren haben in den letzten Jahrzehnten immer mehr an Bedeutung für die Chemie gewonnen. Ein Buch, das dem Chemiker die Möglichkeit gibt, sich rasch darüber zu unterrichten, ob und gegebenenfalls durch welche physikalischen Analysenverfahren eine bestimmte analytische Aufgabe zu lösen ist, verdient daher heute besondere Beachtung. In den einleitenden allgemeinen Ausführungen werden zunächst die Grundbegriffe für die physikalischen Analysenverfahren, die Grenzen ihrer Anwendbarkeit, ihre Genauigkeit, ihre graphische Darstellung und deren Auswertung behandelt. Außerdem werden in einem besonderen Abschnitt Literaturhinweise gegeben. Der Hauptteil behandelt die einzelnen Methoden, die Analyse durch Dichtebestimmung, durch Bestimmung der Zähigkeit, mittels thermischer Fixpunkte, die Messung von Wärmetönungen, die Gasanalyse auf Grund des Wärmeleitvermögens, die Emissionsspektralanalyse, Nephelometrie und Luminescenzanalyse, ferner den Brechungsindex und die Analyse durch Feststellung des optischen Drehwertes, radiometrische Analysenverfahren, Analysen durch Messung der Strahlungsabsorption, durch Leitfähigkeitsmessung, durch Aufnahme der Stromspannungskurve und schließlich auf Grund des dielektrischen Verhaltens. Sehr zu begrüßen sind die Literaturhinweise auf die nicht behandelten Analysenverfahren. Außerdem findet sich hinter jedem Abschnitt ein besonderer Literaturnachweis. Die den in der Praxis stehenden Chemiker besonders interessierende Übersicht über Stoffe und Systeme, bei denen die Anwendung physikalischer Analysenverfahren empfehlenswert oder möglich ist, bildet den Schluß des Buches. Die Aufführung der ausgewählten Verfahren gibt einen Begriff von der Mannigfaltigkeit der in Frage kommenden Methoden. Dem Buch kommt es besonders zu gut, daß sein Verfasser sich nicht nur auf vieljährige Industriepraxis stützen kann, sondern auch auf langjährige Unterrichtserfahrung als Hochschullehrer. Das Buch, das auf knappem Raum eine Fülle von Material bringt, wird sich ohne Zweifel viele Freunde erwerben.

W. Kordatzki, Taschenbuch der praktischen p_H-Messung für wissenschaftliche Laboratorien und technische Betriebe. 2. Auflage. 235 Seiten. Verlag von Rudolph Müller & Steinicke, München 1935. Preis geb. RM 8.—.

Wenn ein Buch wie das vorliegende bereits nach kaum mehr als einem Jahr in zweiter Auflage erscheint, so ist das der beste Beweis dafür, daß es einem Bedürfnis entspricht und seinen Zweck erfüllt. Wir brauchen daher nur diese erfreuliche Tatsache festzustellen und auf die Besprechung der ersten Auflage[1]) zu verweisen, zumal sich die zweite Auflage nur dadurch von der ersten unterscheidet, daß einige neue Apparate berücksichtigt worden sind.

K. Schultze, Das Ausblühen der Salze. 99 Seiten. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1936. Preis broschiert RM 4.—.

---

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **96**, 116 (1934).

Das auf Anregung von Wolfgang Ostwald entstandene Büchlein ist als Sonderausgabe aus den Kolloid-Beiheften erschienen. Der Verfasser hat sich in zahlreichen eigenen Arbeiten mit dem Problem des Ausblühens beschäftigt. Seine Untersuchungen hat er nun mit den Forschungsergebnissen anderer Forscher in Beziehung gebracht. So ist eine sehr lesenswerte Schrift entstanden, die eine anschauliche Schilderung aller Arten von Ausblühungen und ihre theoretische Deutung bringt und die zeigt, inwieweit es gelungen ist, den Mechanismus des Ausblühens zu klären.

W. Świetoslawski, Ebulliometry. 196 Seiten. Jagellonian University Press, Krakau 1936. Preis geh. Zloty 7.—.

Der Verfasser hat die Ebulliometrie durch eigene Arbeiten wesentlich gefördert, über die an dieser Stelle häufig berichtet worden ist[1]). Es sei auch an das von ihm und W. Romer[2]) konstruierte Ebullioskop erinnert. Die vorliegende, in englischer Sprache erschienene zusammenfassende Darstellung wird daher sicher auch in Deutschland manchen Leser finden, der sich über ebulliometrische Fragen unterrichten will.

R. Fresenius.

Destilliertes Wasser. Auf die Vorteile der Verwendung von Glas für den Bau von Geräten zur Herstellung von destilliertem Wasser hat B. Siede[3]) hingewiesen. Bei einer sorgfältigen Auswahl von Glas der hydrolytischen Klasse 1 gelingt es, destilliertes Wasser mit einer Reinheit herzustellen, die der aus Zinngeräten gleich ist. Weitere Vorteile der Glasgeräte sind die bessere Reinigungsmöglichkeit, der erheblich niedrigere Anschaffungspreis sowie der geringere Gasverbrauch. Eine einfache und zweckmäßige Ausführungsform aus Glas[4]) ist in Abb. 2 abgebildet. Das gesamte Gerät besteht unter Fortfall irgendwelcher Hähne oder Schliffe aus einem Stück, wobei die doppelte Verbindung zwischen Destillierblase und Kühler einen guten Halt gibt. Durch die Zwischenschaltung eines T-Stückes in den Wasserablauf wird ferner vermieden, daß dieser als Heber wirken kann und einen Teil des siedenden Blaseninhaltes absaugt. Die Leistung des Gerätes beträgt etwa 1 *l*/Stde. mit einem Gasverbrauch von etwa 260 *l* Gas/*l* Wasser.

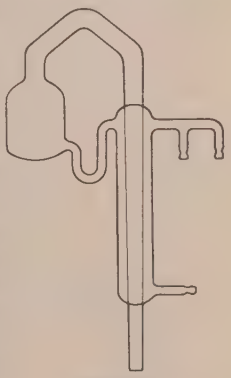


Abb. 2.

Im Sikospezialtopf hergestelltes destilliertes Wasser entspricht nach Untersuchungen von J. Thomann und A. Kälin[5]) chemisch den Anforderungen des Schweizerischen Arzneibuches. Bei Anwendung von Vakuum und einer Siedetemperatur ist es jedoch

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **80**, 360 (1930); **87**, 292 (1932); **89**, 216 (1932); **93**, 461 (1933); **95**, 64, 442 (1933); **100**, 117 (1935). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **75**, 398 (1928). — [3]) Chem. Ztg. **59**, 925 (1935). — [4]) Thür. Landesfachschule für Glasinstrumententechnik, D. R. G. M. 1347278. — [5]) Pharm. Acta Helvetiae **10**, 96 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 1212 (1935).

nicht in allen Fällen keimfrei, dies konnte erst bei 100° erreicht werden, obwohl auch in diesem Fall eine nachträgliche Sterilisation zweckmäßig erscheint. Ein vollkommen steriles und dabei auch chemisch einwandfreies destilliertes Wasser wird in dem von R. G. Vuillemin[1]) beschriebenen Gerät erhalten.

Auf ein Gerät zur kontinuierlichen Herstellung von destilliertem Wasser hat ferner F. G. Straub[2]) hingewiesen.

Ein Schaltschema für eine automatische Abschaltung der elektrischen Heizung bei Destillationskolben für die Herstellung von destilliertem Wasser haben A. H. Hale und F. D. Tuemmler[3]) angegeben. H. Brückner.

Destillation. Eine Apparatur zur kontinuierlichen Destillation größerer Lösungsmittelvolumina hat F. M. Schertz[4]) beschrieben. Für die Konstanthaltung des Flüssigkeitsspiegels in dem Destillationskolben dient dabei folgende Anordnung. Das Lösungsmittel fließt unter seinem eigenen Druck zwecks Anwärmung und Rückgewinnung eines Teils des Wärmeinhalts der Lösungsmitteldämpfe zunächst durch einen Vorkühler und von diesem nach dem Destillationskolben. Diese Leitung endigt in der Höhe des Flüssigkeitsspiegels in diesem und mündet in einem Schwimmventil aus. Das letztere ist derart gebaut, daß bei Ansteigen der Flüssigkeitshöhe der Schwimmerkopf die Flüssigkeitszuleitung absperrt.

Abb. 3.

Ein neuartiger Destillationsaufsatz nach O. S. Rask, E. Kaplan und H. C. Waterman[5]), der in Abb. 3 wiedergegeben ist, soll vor allem für die Destillation leicht schäumender Flüssigkeiten erhebliche Vorteile bieten, da mitgerissene Flüssigkeitstropfen nach Sammlung in der Vorlage ungehindert in das Destillationsgefäß zurückfließen können.

Verfahren zur Bestimmung der Wirksamkeit von Fraktionierkolonnen hat T. L. Mc Namara[6]) besprochen.

H. Brückner.

Filtration. Für die Schnellfiltration von Flüssigkeiten bei Unterdruck durch Filtrierpapier hat sich das Jenaer Glaswerk Schott & Gen.[7]) Trichter schützen lassen, bei denen nur der untere Teil der Trichterinnenwand als Auflagefläche für das Filter mit drei verhältnismäßig schmalen und etwa gleich weit voneinander abstehenden, an ihren oberen Enden durch einen waagerechten kreisförmigen Einschnitt in die Trichterwandung verbundenen Rillen versehen ist.

[1]) Schweiz. Apoth. Ztg. **72**, 351 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 3789 (1934). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 433 (1935). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 441 (1935). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 441 (1935). — [5]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 299 (1934). — [6]) Refiner natur. Gasoline Manufacturer **14**, 202 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2609 (1935). — [7]) E. P. 430866; durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3137 (1935).

Auf ein praktisches Filtriergerät hat J. Królikowski[1]) aufmerksam gemacht. Bei diesem ist in das Abführungsrohr des Goochtiegels ein Dreiwegehahn eingeschmolzen, worauf die beiden Enden in zwei verschiedene Saugflaschen münden. Das Gerät kann vor allem dann Anwendung finden, wenn ein Niederschlag nach der Filtration mit einem Waschmittel gewaschen wird, das wiedergewonnen werden soll. Für das Trockensaugen des Niederschlages wird der Hahn in die ursprüngliche Stellung zurückgestellt, um Verdunstungsverluste zu vermeiden.

Als Filtermaterial für Filtrationen bei tiefen Temperaturen haben P. Karrer und K. Schöpp[2]) festes Kohlendioxyd (Kohlensäureschnee) verwendet. Dieses wird fest in die Nutsche eingepreßt; daraufhin wird die stark gekühlte Flüssigkeit durchgesaugt. Wegen der unvermeidbaren Verdunstungsverluste muß zeitweilig weiterer Kohlensäureschnee zugegeben werden. Nach Verdampfung der Kohlensäure erhält man den reinen Filtrationsrückstand auf der Nutsche.

Im Anschluß daran weisen die Verfasser darauf hin, daß die chromatographische Adsorptionsanalyse auch zur Trennung farbloser Stoffe verwendet werden kann, wenn diese im Ultraviolettlicht verschieden fluorescieren. Die Untersuchung wird zweckmäßig in Vierkantquarzrohren mit planparallelen Platten durchgeführt. Das dabei erhaltene Chromatogramm wird als Ultrachromatogramm, das Verfahren als ultrachromatographisches bezeichnet. H. Brückner.

Extraktion. Ein Heißextraktionsgerät für größere Substanzmengen nach L. S. Grant jun. und W. M. Billing[3]) besteht aus den üblichen drei Teilen, von denen das mittlere nebenstehend wiedergegeben ist. Der Behälter C (Abb. 4) von 12,5 *cm* Durchmesser und 26 *cm* Höhe wird mit dem Schliff D auf den Siedekolben von 2 *l* Inhalt aufgesetzt. Die Dämpfe werden durch das Rohr G nach oben geführt, das nahe an seinem oberen Ende bei V eine Öffnung besitzt, und werden in dem auf dem Schliff B aufsitzenden Kühler A kondensiert. Das Kondensat durchdringt das Extraktionsgut in C und sammelt sich in dem leeren Rohr F, das bei J ein kleines Loch und am Boden bei J sechs bis acht Einflußöffnungen aufweist. Das Zurückführen des Extraktes nach dem Siedekolben erfolgt mit dem Syphonrohr E, das in G eingeschmolzen ist. Nachteilig bei dem Gerät ist nur das Erfordernis der Verwendung eines Extraktionsmittels von konstantem Siedepunkt, bezw. engem Siedebereich.

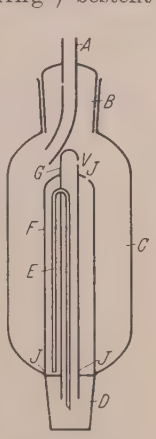


Abb. 4.

Ein Extraktionsgerät für Flüssigkeiten mit spezifisch leichteren Lösungsmitteln haben ferner W. A. La Lande jun. und E. C. Wagner[4]) beschrieben. Einzelheiten

[1]) Przemysl Chem. **19**, 87 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2701 (1935). — [2]) Helv. Chimica Acta **17**, 693 (1934). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 285 (1934). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 300 (1934).

über die Bauart desselben können aus der nebenstehenden Abb. 5 ersehen werden. Bemerkenswert ist vor allem der Einbau eines Rührers J, der die zu extrahierende Lösung in Bewegung hält. Die Lösungsmitteldämpfe strömen von A über B durch die Löcher D nach dem Kühler, das Kondensat wird in F gesammelt, tropft nach E, tritt bei e aus und perlt durch in C befindliche Lösung, worauf sie als leichtere Flüssigkeitsschicht a—b gesammelt wird und durch B nach dem Siedegefäß zurückfließt.

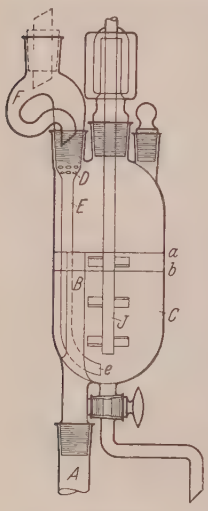


Abb. 5.

Eine neuartige Extraktionsmethode bei der Herstellung von Nitramid haben C. A. Marlies und V. K. La Mer[1]) angewendet. Bei der bisher üblichen Verfahrensweise mußte die wäßrige Lösung etwa 40mal mit Äther ausgeschüttelt werden. Die neue Methode beruht darauf, daß die wäßrige Lösung einschließlich der überstehenden Ätherschicht bei kräftigem Schütteln in einem Bad von Kohlensäureschnee abgekühlt wird, bis das Wasser vollkommen gefriert, worauf sich das Verteilungsgleichgewicht des Nitramids wesentlich zugunsten des Äthers verschiebt. So konnten bei einer 4maligen Extraktion mit Äther nach dieser Methode 80% des Nitramids nach Verdampfen des Äthers gewonnen werden gegenüber nur 25% bei 4maligem Ausschütteln aus der wäßrigen Lösung. Diese Methode dürfte wahrscheinlich in zahlreichen ähnlich gelagerten Fällen anwendbar sein. H. Brückner.

Schmelzpunktsbestimmungen. Für die Schmelzpunktsbestimmung haben M. Mezener und S. Wehrli[2]) die Anwendung folgender Mikromethode empfohlen. Eine Spur der Substanz gibt man in eine enge dünnwandige Capillare von etwa 0,1 bis 0,5 *mm* Weite und 2 *cm* Höhe, schmelzt diese zu und befestigt sie mit einem dünnen Kupferdraht an der Quecksilberkugel eines Thermometers, das in den üblichen Thiele schen Apparat zur Schmelzpunktsbestimmung eingesetzt wird. Das Schmelzen der Substanz wird mittels einer starken Lupe oder eines Kleinmikroskops beobachtet.

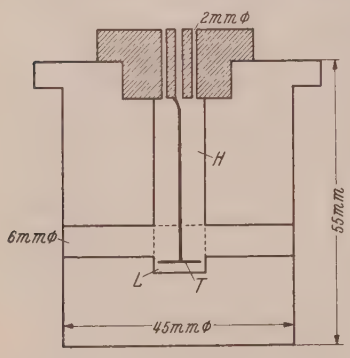


Abb. 6.

Über einen neuen kupfernen Apparat zur Schmelzpunktsbestimmung hat vor einiger Zeit C. F. Linström[3]) berichtet. Bei dieser Vorrichtung (Abb. 6) erfolgt die Beleuchtung senkrecht zur Beobachtungsrichtung mittels einer kleinen

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **57**, 2008 (1935). — [2]) Helv. Chimica Acta **18**, 1281 (1935). — [3]) Chem. Fabrik **7**, 270 (1934).

Nähmaschinenlampe, oder, falls eine größere Lichtintensität notwendig ist, mit einer 8—10-Volt-Lampe. In dem Block (Durchmesser 45 *mm*, Höhe 55 *mm*) ist in der Mitte ein Loch von 10 *mm* Durchmesser und 42 *mm* Tiefe gebohrt, das an seinem oberen Ende in einer Länge von 7.5 *mm* auf 20 *mm* erweitert ist. In diese Paßform wird ein Halter H eingesetzt, der einen kleinen Tisch T trägt und ferner Bohrungen für das Einsetzen des Thermometers und der Schmelzpunktsröhrchen besitzt. Das Luftpolster L zwischen dem Kupferblock und dem Tisch T bewirkt, daß der Schmelzvorgang im Prüfröhrchen bei Erhitzungsgeschwindigkeiten bis zu 8°/min vollkommen gleichmäßig verläuft. Die zentrale Anordnung von Thermometer und Schmelzpunktsröhrchen hat gegenüber der Ausführungsform von E. Berl und A. Kullmann[1]) den Vorteil, daß durch die Beleuchtungseinrichtung bedingte Temperaturunterschiede nicht auftreten. Die Anheizgeschwindigkeit des Blocks kann hoch sein, von etwa 15—30° unterhalb des Schmelzpunktes an soll sie jedoch 3—6° min nicht überschreiten. Für die Wiederholung einer Messung läßt man den Block um 10—12° abkühlen und beginnt erst dann von neuem mit dem Anheizen.

H. Brückner.

Laboratoriumserfahrungen mit Geräten für Schmelzpunktsbestimmungen sowie mit Druck-, Dampfdruck- und Thermoregulatoren hat P. C. Henriquez[2]) zusammengestellt. In zahlreichen Fällen hat sich hierbei die Verwendung von Dowtherm A[3]), einem Öl, das bis 300° verwendungsfähig ist, als geeignet erwiesen. Einzelheiten über den zweckmäßigsten Bau der einzelnen Geräte finden sich in der Originalarbeit.

H. Brückner.

Bei Gleichgewichtsuntersuchungen in konzentrierten Lösungen bei tiefen Temperaturen sind die üblichen Methoden der thermischen Analyse kaum anwendbar, wie A. Lalande[4]) durch theoretische Ableitungen zeigen konnte. Lalande hat deshalb eine Methode zur Gleichgewichtsbestimmung ausgearbeitet, die auf dem adiabatischen Prinzip beruht. Bei ihr wird das zu untersuchende Gemisch in einem Bad von genau der gleichen Temperatur gleichmäßig aufgeheizt, wobei das Verschwinden einer festen Phase als ein scharfer Knick in der Zeittemperaturkurve erkannt wird. Einzelheiten über den Bau des hierfür verwendeten Gerätes sind in der Originalarbeit einzusehen. H. Brückner.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

R. Fresenius. W. Dehio.

Literatur. O. Brunck, Quantitative Analyse. 223 Seiten. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1936. Preis geb. RM 9.—.

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **72**, 369 (1927). — [2]) Chem. Weekbl. **32**, 239 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 251 (1935). — [3]) Hersteller: Dow Chemical Co., Midland, Michigan. [4]) Journ. Chim. phys. **31**, 498 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 1752 (1935).

Wenn ein verdienstvoller Forscher und Lehrer einen wichtigen Lebensabschnitt vollendet, wird ihm häufig von Freunden und Schülern eine Sammlung von Arbeiten als Festgabe überreicht. Diesmal beschenkt der Jubilar seine Freunde und Schüler. Otto Brunck, der vor kurzem seinen 70. Geburtstag feiern konnte, überrascht seine Fachgenossen mit einer klassisch zu nennenden Darstellung der Gewichtsanalyse. Wir erfahren, daß der Altmeister der Analyse, Clemens Winkler, ein Lehrbuch der quantitativen Analyse zu schreiben im Begriff war, als ihn der Tod uns nahm. Brunck hat nun ein Menschenalter später den Plan seines großen Vorgängers aufgenommen und in seinem Sinn und nach seinen Plänen verwirklicht. Er hat sich dabei auf die Gewichtsanalyse[1]) beschränkt und nur solche Bestimmungs- und Trennungsmethoden aufgenommen, die von ihm selbst, oder in seinem Laboratorium, auf ihre Zuverlässigkeit geprüft worden sind. Dabei sind, wie er betont, die klassischen Methoden der analytischen Chemie bevorzugt worden, die in neuzeitlicher Form ihre praktische Bedeutung durchaus behalten haben und für den akademischen Unterricht besonders geeignet sind.

Auf die Einleitung, die viele beherzigenswerte Winke gibt, folgt der allgemeine Teil, in dem die Waage, die Analysengefäße und die verschiedenen chemischen Operationen beschrieben werden. Der anschließende spezielle Teil enthält Angaben über die Bestimmung von Wasser und die Bestimmungs- und Trennungsmethoden für die Gruppe der Sulfobasen, die Gruppe der Sulfosäuren, die Ammoniakgruppe, die Ammoniumsulfidgruppe, die Gruppe der Erdalkalimetalle, die Gruppe der Alkalimetalle, die Metalloide. Bei jeder Gruppe wird zunächst die Bestimmung der einzelnen Elemente behandelt, dann folgt ihre Trennung. Den Schluß bilden Bemerkungen zur Silicatanalyse.

Das Buch ist eine vorzügliche Anleitung für die Studierenden der Chemie, die sie ganz im Sinne Clemens Winklers erzieht. Für den erfahrenen Analytiker ist es ein Genuß, das Buch zu lesen. Er wird es auch bei seiner praktischen Arbeit häufig mit Vorteil heranziehen.

R. Fresenius.

Einen Analysengang ohne Anwendung von Ammoniumsulfid gibt A. J. Scheinkmann[2]) an. Der beruht auf der Anwendung von Ammoniumphosphat, ist aber einfacher als der von H. Remy[3]). Zu der Gruppe gehören die Kationen $Al^{\cdots}$, $Cr^{\cdots}$, $Fe^{\cdots}$, $Fe^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$ und $Mg^{\cdot\cdot}$. Das Filtrat der Schwefelwasserstoff-Fällung engt man auf 30–40 *ccm* ein, filtriert vom abgeschiedenen Schwefel ab und gibt 2–5 *ccm* einer Ammoniumphosphatlösung und tropfenweise so viel Ammoniak zu, daß die Lösung schwach danach riecht. Dabei fallen die Phosphate von FeIII, FeII, Cr, Al, Zn, Ni, Co, Mn, Mg, Ba, Sr und Ca aus[4]). Man filtriert den Niederschlag ab,

[1]) Die Winklerschen Lehrbücher der Maß- und Gasanalyse sind von Brunck wiederholt neu bearbeitet worden. — [2]) Betriebslaboratorium (russ.) **4**, 425 (1935). — [3]) Diese Ztschrft. **58**, 385 (1919). — [4]) Diese Fällung von Zink und Nickel ist bei kleinen Mengen nicht vollständig oder bleibt sogar ganz aus. Die Redaktion.

wäscht ihn aus und übergießt ihn in einer Porzellanschale mit 2—3 *ccm* Essigsäure, wobei man ihn mit einem Glasstab gut verreibt. Mit Ausnahme von Eisen-, Chrom- und Aluminiumphosphat gehen dabei die Phosphate in Lösung, die man aufkocht und vom Niederschlag abfiltriert. Dieser enthält dann die Phosphate von Fe, Cr und Al, während das Filtrat Ni, Co, Zn, Mn, Ba, Sr, Ca und Mg enthält.

Untersuchung des Niederschlags. Man übergießt den Niederschlag mit 2 *ccm* 2 n-Lauge, kocht auf und gibt dabei bis zu 10 Tropfen 3%iges Wasserstoffsuperoxyd zu, wobei bis auf FeIII alles in Lösung geht. In der abfiltrierten Lösung weist man nach: Chrom. Zu 5—8 Tropfen 3%igem Wasserstoffsuperoxyd gibt man bis zu 10 Tropfen 2 n-Schwefelsäure, 0.5 *ccm* Äther, schüttelt gut durch und setzt 5 Tropfen der zu untersuchenden Lösung zu. Bei Gegenwart von Chrom färbt sich die Ätherschicht blau. Aluminium: Zu 5—8 Tropfen des Filtrats gibt man 1 *ccm* einer Ammoniumchloridlösung und erhitzt zum Sieden, wobei sich das Aluminium als flockiger Phosphatniederschlag abscheidet. Zum Nachweis von Eisen löst man den Rückstand in einigen Tropfen Salzsäure und fügt 1—2 Tropfen Ammoniumrhodanidlosung zu; Rotfärbung zeigt Eisen an.

Untersuchung der essigsauren Lösung. Nickel. Zu 5—8 Tropfen der Lösung setzt man 2—3 Tropfen Ammoniak und 1 Tropfen einer alkoholischen Dimethylglyoximlosung; der rote Niederschlag zeigt Nickel an.

Kobalt. 5—8 Tropfen der Lösung geben bei Gegenwart von Kobalt nach Zugabe von 5 Tropfen einer gesättigten Kaliumnitritlösung eine gelbe Fällung.

Zink. 8 Tropfen der Lösung, mit 1 *ccm* Schwefelwasserstoffwasser versetzt, geben einen weißen, in Salzsäure löslichen Niederschlag.

Den Rest der essigsauren Lösung versetzt man mit Ammoniak im Überschuß, wobei Mn, Mg, Ba, Sr und Ca ausfallen; man filtriert den Niederschlag ab, wäscht aus, übergießt ihn in einer Porzellanschale mit 2—3 *ccm* einer 20%igen Ammoniumacetatlösung und vermischt gut. Dabei gehen Ba, Sr und Ca in Lösung, während Mg und Mn zurückbleiben. Man filtriert ab, wäscht zuerst mit Ammoniumacetat enthaltendem Wasser aus und untersucht das Filtrat auf Ba, Sr und Ca, den Rückstand auf Mg und Mn. Hierzu übergießt man den Rückstand, wieder in einer Porzellanschale, mit 2 *ccm* 2 n-Lauge, kocht auf und setzt dabei bis zu 10 Tropfen 3%iges Wasserstoffsuperoxyd zu. Ein dabei entstehender brauner oder auch nur leicht bräunlicher Niederschlag weist auf Mangan hin. Man filtriert, wäscht den Niederschlag zuerst mit Wasser, dann mit 1—2 *ccm* Ammoniumacetatlösung und gibt die ablaufende Flüssigkeit 2—3mal auf das Filter zurück. Hierauf prüft man im Filtrat auf Mg und im Rückstand auf Mn.

Magnesium. Zu 5—8 Tropfen des Filtrats gibt man 2—3 Tropfen Ammoniak und ebensoviel Ammoniumphosphatlösung. Magnesium fällt als weißer krystallinischer Niederschlag aus oder es entsteht nur eine leichte Trübung.

Mangan. Man bringt den Rückstand in eine Porzellanschale, übergießt ihn mit 2—3 *ccm* 2 n-Schwefelsäure, gibt 0,1 *g* Bleidioxyd zu und kocht 2—3 Minuten. Bei Gegenwart von Mangan zeigt sich beim Neigen der Schale am Rand ein rotvioletter Ring (Permanganatbildung).

Barium. 10 Tropfen des Filtrats geben bei Gegenwart von Barium auf Zusatz von 15 Tropfen Natriumsulfatlösung eine Fällung oder weiße Trübung, während Sr und Ca durch Bildung von Komplexsalzen dabei in Lösung bleiben, da das Ionenprodukt $[Sr] + [SO_4'']$, bezw. $(Ca'') \cdot (SO_4'')$, nicht erreicht wird.

Strontium. Versetzt man das klare Filtrat mit 10—15 Tropfen 2 n-Schwefelsäure und erhitzt zum Kochen, so bildet sich bei Gegenwart von Strontium eine weiße Fällung oder Trübung.

Calcium. Man erhitzt einige Tropfen der in Ammoniumacetatlösung gelösten Phosphate zum Kochen und setzt einige Tropfen einer gesättigten Kaliumferrocyanidlösung hinzu. Ein weißer Niederschlag zeigt Calcium an. W. Dehio.

Über die Bestimmung von Sauerstoff in Stahl liegen zwei Arbeiten vor, die sich beide mit der Anwendung der Methode nach C. H. Herty jun., J. M. Gaines jun., H. Freeman und M. W. Lightner[1]) befassen. In der ersten untersuchen G. I. Weinberg und S. Beninson[2]) zuerst die Löslichkeit von Al_2O_3 in Säuren. Nach Angaben von Herty und seinen Mitarbeitern gibt man zu einer Probe des flüssigen Stahls ein Stück metallisches Aluminium und bestimmt nachher das gebildete Aluminiumoxyd, indem man die Probe in verdünnter Salzsäure löst, das Ungelöste abfiltriert und es nach dem Auswaschen mit heißer verdünnter Salzsäure und dann mit Wasser in einem Platintiegel in der Muffel glüht, wobei ein weißer oder hellgrauer Rückstand von Al_2O_3 erhalten wird. Sollte dieser zu stark gefärbt sein, so wiederholt man die angegebene Behandlung. Da H. Schenck, W. Riess und E. O. Brüggemann[3]), die Carbide durch Behandlung des Rückstandes auf dem Filter mit 20%iger Salpetersäure, 20%iger Ammonpersulfatlösung oder mit Perhydrol und 20%iger Schwefelsäure zerstören, so haben Weinberg und Beninson die Löslichkeit des gebildeten Aluminiumoxyds in 20 und 30%iger Salpetersäure, sowie in Salzsäure (1:1) nachgeprüft und festgestellt, daß sich Al_2O_3 in 20 und 30%iger Salpetersäure kaum merklich, in Salzsäure in sehr unbedeutender Menge löst. Durch verschiedene Versuche konnte festgestellt werden, daß das nach der Methode von Herty und Mitarbeitern erhaltene Aluminiumoxyd immer mehr oder weniger verunreinigt ist, weshalb eine Behandlung des Rückstandes mit Salzsäure (1:1), dann mit 30%iger Salpetersäure und zuletzt mit heißem Wasser vorgeschlagen wird. Weiter soll man den im Platintiegel im Muffel- oder Tiegelofen geglühten Rückstand nochmals mit 4—5 Tropfen Schwefelsäure (1:1) und 1 *ccm* Fluorwasserstoffsäure auf dem Sandbad erhitzen, die Schwefelsäure abrauchen und zur völligen Entfernung der Schwefelsäure auf

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **92**, 20 (1933). — [2]) Betriebslaboratorium (russ.) **4**, 623 (1935). — [3]) Ztschrft. f. Elektrochem. **38**, 562 (1932).

freier Flamme erhitzen und dann nochmals 10 Minuten im Tiegelofen bei 1100° glühen, dann wägen.

In der zweiten Arbeit schlägt P. I. Kirillow[1]) vor, das Aluminiumoxyd nicht direkt zu bestimmen, sondern die Verunreinigungen festzustellen und das Aluminiumoxyd aus der Differenz zu errechnen. Da es sich bei den Verunreinigungen vor allem um Eisen handelt, schlägt Kirillow zwei Wege vor. Beim ersten behandelt man den Rückstand in der schon oben angegebenen Weise, entfernt auch hier die Kieselsäure durch Behandlung mit Schwefelsäure und Fluorwasserstoffsäure, zu welchem Zweck Kirillow eine 2malige Behandlung des Rückstandes vorschlägt. Nach der ersten Behandlung glüht man den Tiegel 20 Minuten bei 1000° und nach der zweiten 1 Stunde bei derselben Temperatur. Ist der Rückstand dann noch durch Eisenoxyd rötlich gefärbt, so schmelzt man ihn nach dem Wägen mit $K_2S_2O_7$, laugt die Schmelze mit salzsaurem Wasser aus, fällt Eisen und Aluminium mit Ammoniak, löst die Fällung nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit Salzsäure und bestimmt das Eisen colorimetrisch mit Ammoniumrhodanid in der üblichen Weise. Handelt es sich um chromhaltige Stähle, die Carbide, oder um Stähle, die nur wenig Wolfram enthalten, so schmelzt man den Rückstand nach dem Glühen und Abrauchen mit Schwefelsäure und Fluorwasserstoffsäure mit einer Mischung aus gleichen Teilen Soda und Salpeter oder aus gleichen Teilen Natrium-Kaliumcarbonat und geschmolzenem Borax. Dann löst man die Schmelze in verdünnter Schwefelsäure und fällt Eisen und Aluminium in Gegenwart von Ammonsulfat mit Ammoniak. Man filtriert vom Niederschlag ab, wäscht ihn aus, glüht und wägt. Dann schmelzt man ihn nochmals mit Pyrosulfat und bestimmt das Eisen colorimetrisch wie oben.

Als zweiten Weg schlägt Kirillow folgendes Verfahren vor: Man löst in zwei Kolben je 5 *g* der Probe in einem Gemisch von 250 *ccm* 30%iger Salpetersäure und 15 *ccm* Salzsäure (D 1,19), erwärmt auf 90° und filtriert durch ein Filterbrei enthaltendes glattes Filter. Dann wäscht man mit heißer Salzsäure (1:4) 2mal aus und bringt beide Filter in einen der Lösungskolben zurück. Sollte der Stahl viel Wolfram enthalten, so wäscht man die Niederschläge auf den Filtern zuerst mit heißem Ammoniak (1:2), dann mit heißem Wasser und bringt sie hierauf in einen der Kolben, in dem die Probe gelöst worden ist. Man übergießt sie mit 100 *ccm* Salzsäure (1:4), erwärmt 30 Minuten lang fast bis zum Kochen, wobei Eisen und Mangan in Lösung gehen, während Aluminiumoxyd zurückbleibt, das man auf einem glatten, Papierbrei enthaltenden Filter sammelt, es wie vorher auswäscht und auch weiter so behandelt.

W. Dehio.

Eine Schnellmethode zur Bestimmung des Siliciums im Ferrosilicium, die auf der Berechnung des %-Gehaltes aus dem spezifischen Gewicht beruht, hat P. I. Kirillow[2]) ausgearbeitet. Schon von E. Schlumberger[3]) und von M. v. Schwarz[4]) sind Diagramme zur Berechnung

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **4**, 630 (1935). — [2]) Betriebslaboratorium (russ.) **4**, 635 (1935). — [3]) Chem. Ztg. **49**, 913 (1925). — [4]) Chem. Ztg. **51**, 815 (1927); vergl. diese Ztschrft. **76**, 466 (1929).

aus dem spezifischen Gewicht aufgestellt worden, die aber untereinander wesentliche Unterschiede aufweisen. Da die Bestimmung des spezifischen Gewichts außerdem umständlich ist, so hat Kirillow einen Apparat konstruiert, mit dem man je nach der Raumverdrängung der Probe das spezifische Gewicht feststellen kann; aus einer besonderen Tabelle liest man nun den Gehalt an Silicium ab. Der Apparat besteht aus einem Erlenmeyerkolben von 500 *ccm*, der mit einem Gummistopfen versehen ist. Durch den Stopfen führt eine Bürette von 50 *ccm*, die an der Verengung abgeschnitten ist. Der Gummistopfen soll, wie die Abb. 7 zeigt, an der Unterseite zur Bürette zu gleichmäßig konisch zugeschnitten werden, damit sich keine Luftblasen an ihm ansammeln können.

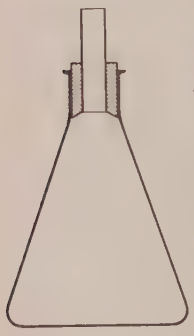


Abb. 7.

Zur Bestimmung zerkleinert man eine gute Durchschnittsprobe von etwa 400 *g* bis zu Weizenkorngröße, trennt den Staub und ebenso die größeren Stücke durch Absieben ab und nimmt von der nun gleichmäßigen Probe 100 *g* zur Volumbestimmung, dann füllt man den Kolben mit destilliertem Wasser von Zimmertemperatur, setzt den Stopfen mit der Bürette, die nicht tiefer, als die Abbildung zeigt, in den Stopfen eingeführt sein darf, fest auf und schüttet durch einen Trichter die Probe in die Bürette, welche natürlich vollkommen trocken sein muß. Aus dem Volumen des verdrängten Wassers sind aus der erwähnten Tabelle das spezifische Gewicht und der %-Gehalt an Silicium abzulesen. Die Tabelle zeigt, daß bei einer Abnahme des spezifischen Gewichts um 0,01 der Siliciumgehalt um etwa 0,2—0,5% steigt. In der Tabelle sind die spezifischen Gewichte von 0,53—2,20 angegeben, entsprechend Siliciumgehalten von 24 bis zu 94%. W. Dehio.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

1. Elementaranalyse.

Von

W. Dick.

Elementaranalyse[1]. In der Mikroelementaranalyse sind besonders die schädlichen Einflüsse des verwendeten Bleisuperoxyds zu berücksichtigen, von denen hauptsächlich die hygroskopische Wirkung zu bedenklichen Fehlern führen kann. In dem Bestreben, eine einwandfreie Verbrennungsapparatur für die Mikroanalyse zu schaffen, ersetzt J. Lindner[2]) das Bleisuperoxyd durch metallisches Kupfer.

Zunächst versucht der Verfasser die störende Wirkung des Superoxyds auszuschalten, indem er die Menge der Superoxydfüllung, die nach

[1]) Fortsetzung und Schluß des Berichtes im Heft 11/12 des vorigen Bandes. Vergl. diese Ztschrft. **106**, 438 (1936). — [2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **65**, 1696 (1932).

F. Pregl 2—3 *g* körniges Material beträgt und die Durchführung von 200—300 Analysen gestatten soll, beschränkt und sie schon nach mehreren Analysen erneuert. Die Versuche zur Feststellung der Menge des Superoxyds, die noch eine vollständige Absorption der Stickoxyde während der Verbrennung gewährleistet, haben jedoch bewiesen, daß auf diese Weise die Umgehung der Fehlerquellen nicht möglich ist, bei der üblichen Rohrfüllung, mindestens bei Verwendung von Superoxydasbest, ist sogar eine unvollständige Absorption der Stickoxyde die Folge. Zur Bindung der Stickoxyde muß demnach mehr Superoxyd verwendet werden, als die Adsorption von Wasser zuläßt. Auch durch stärkeres Erhitzen des Superoxyds auf 220° bis etwas mehr als 300° C kann die Adsorptionswirkung auf das fortzuleitende Wasser nicht verringert werden.

Exaktere Wasserstoffwerte können erreicht werden, wenn an Stelle der Superoxydfüllung metallisches Kupfer verwendet wird, das sich als ein viel zuverlässigeres Zerstörungsmittel für die Stickoxyde bewährt hat und höhere Temperaturen während der Verbrennung zuläßt, in der Mikroelementaranalyse jedoch bisher keine Verwendung gefunden hat. Die Untersuchung verschiedener Kupferproben sollte ergeben, unter welchen Umständen die Stickstoffoxyde am besten zerstört werden und welche Kupfermengen dazu notwendig sind. Die Oxydation des Kupfers geht mit freiem Sauerstoff oder mit Stickstoffoxyden bei Temperaturen bis 500° nur langsam vor sich, rasch verläuft die Reaktion erst bei Rotglut. Die einzelnen Kupferproben, Drahtnetzrollen (häufig als Spiralen bezeichnet) und körniges, aus Kupferoxyd gewonnenes Kupfer, verhalten sich in der Aufnahme des Sauerstoffs und in der Zerstörung der Stickoxyde ganz verschieden. Das Kupferdrahtnetz überzieht sich im Sauerstoffstrom rasch mit einer dünnen Oxydschicht und verliert dann bald die Fähigkeit, noch mehr Sauerstoff zu binden und die Stickoxyde zu zerlegen. Bei öfterem Gebrauch erhält eine neue Drahtrolle erhöhtes Reduktionsvermögen, da die aufeinanderfolgende Reduktion immer tiefere Schichten des Kupfers ergreift. Die Reduktion von Kupferkörnern mit Wasserstoff wirkt sofort tiefgreifender auf die ganze Masse ein und liefert ein Kupferpräparat von großer Reduktionskraft. Bei reichlicher Sauerstoffzufuhr glimmen die Kupferkörner lebhaft auf, sie erfahren damit eine starke Sinterung, die eine Verminderung des Aufnahmevermögens nach sich zieht. Die wiederholte Verwendung, auch unter Vermeidung dieser Erscheinung, führt ebenfalls zu einer geringen Aufnahme von Sauerstoff. Während demnach das Reduktionsvermögen einer neuen Kupferdrahtnetzrolle zunächst gering ist, bei längerem Gebrauch aber erhöht wird, erhält man durch Reduktion von Kupferoxyd sofort ein sehr wirksames Kupferpräparat. Die Aufnahme großer Mengen Sauerstoff ist also von dem Verteilungsgrad und von der Oberfläche des Kupfers abhängig.

Die Zerstörung der Stickoxyde ist auch bei dauernder Berührung mit glühendem Kupfer nur vollständig, wenn der Sauerstoff im Rohr zunächst aufgebraucht ist. Es ist daher notwendig, die Verbrennung in

den Fällen, bei denen Sauerstoff zugeführt werden muß, mit stickstoffhaltigen Gasströmen, am besten mit Luft, durchzuführen. Soll die Kupferfüllung für die Zerstörung der Stickoxyde bei Anwesenheit von Sauerstoff im Rohr noch genügend wirksam sein, so muß nach der Aufnahme des Sauerstoffs noch wirksames Kupfer vorhanden sein. Eine genügend lange Wirkungsdauer ist durch eine große Oberfläche des Kupfers zu erreichen. Bei Verwendung von zwei langen Drahtnetzrollen wird die erste Rolle bald für die Zerstörung der Stickoxyde ausscheiden, sie nimmt aber noch den größten Teil des nachströmenden Sauerstoffs auf und verlängert so die Wirkungsdauer der zweiten Spirale. Anstatt einer langen Kupferschicht ist die Vergrößerung der Oberfläche bei dem aus Oxyd hergestellten Kupferpräparat mit gleichem Erfolg infolge Erhöhung des Verteilungsgrades zu erzielen. Die längere Wirkungsdauer ermöglicht den Reaktionsverlauf in einer kürzeren Kupferschicht, in diesem Fall ist der oxydierte von dem noch blanken Teil der Kupferfüllung scharf abgegrenzt. Die folgenden Versuche geben die Abhängigkeit der erforderlichen Menge Kupfer von der Wirkungsdauer besonders deutlich wieder. 1 *g* Kupfer aus körnigem Oxyd vermag bei Rotglut in einem Gasstrom aus Sauerstoff und Stickstoffdioxyd rund 200 *mg* Sauerstoff aufzunehmen und 42 *mg* Dioxyd zu zerstören, von 3,5 *g* Drahtnetz, das 2mal oxydiert und reduziert worden ist, sind nur 140 *mg* Sauerstoff aufgenommen und 60 *mg* Dioxyd zerstört worden, bis die Füllungen eine nachweisbare Spur unzersetztes Dioxyd durchgelassen haben.

Der Reduktion der Kupferfüllung muß, um sie in der Mikroanalyse verwenden zu können, besondere Aufmerksamkeit geschenkt werden. Der Gebrauch von Drahtnetzspiralen, die nach der Vorschrift der Makroanalyse im Reagensrohr mit Methylalkohol oder mit Ameisensäure reduziert werden, ist nicht möglich, da die Reduktion des tiefer oxydierten Drahtnetzes unvollständig bleibt. Als einwandfreiestes Reduktionsmittel ist der Wasserstoff zu bevorzugen. Die Reduktion soll unter mäßiger Erwärmung des Kupferoxyds in einem nicht zu raschen Wasserstoffstrom durchgeführt werden, im lebhaften Strom tritt unter Aufglühen eine Sinterung des Kupfers ein. Neues Kupferoxyd kann noch nach gutem Ausglühen kleine Mengen von Kohlenstoff enthalten, es empfiehlt sich daher, das für die Reduktion bestimmte Kupferoxyd in einer Hartglasröhre nach kräftigem Ausglühen zu reduzieren und nach Umwandlung in das Oxyd nochmals energisch im Sauerstoffstrom zu glühen. Die endgültige Reduktion der Kupferfüllung geschieht im Verbrennungsrohr selbst, damit jede Verunreinigung durch Kohlenstoffspuren beim Umfüllen ausgeschlossen wird. Elektrolytisch erzeugter Wasserstoff aus Stahlflaschen ist genügend rein, auch mit Zink und Schwefelsäure kann auf folgende Weise ein einwandfreier Wasserstoff hergestellt werden. Der Kippsche Apparat ist zuerst gründlich zu reinigen. In den Apparat wird oberhalb der Verengung eine Scheibe aus Kupferdrahtnetz (keine Kautschukscheibe) eingesetzt und der Apparat mit reinem arsenfreien Zink und mit reiner Schwefelsäure gefüllt, die man nicht konzentrierter als 20%ig nehmen darf, um einer Bildung von

Reduktionsprodukten vorzubeugen. Zur Beförderung der Gasentwicklung dient Kupfersulfat, als Waschflüssigkeit eine alkalische Lösung von Kaliumpermanganat. Auf die Reinheit der Gummischläuche, die zur Zuleitung des Wasserstoffs in das Rohr dienen, ist besonders zu achten. Der Wasserstoff wird durch einen Stickstoffstrom aus dem gefüllten Rohr verdrängt.

Für die praktische Anwendung des metallischen Kupfers in der Analyse sind folgende Richtlinien maßgebend: Um die Füllung für eine größere Anzahl von Analysen verwendbar zu machen, muß man den für die Verbrennung erforderlichen Sauerstoff durch einen Luftstrom zuführen, während man zum Fortleiten der Verbrennungsprodukte Stickstoff nimmt. Flüchtige Substanzen lassen sich im Stickstoffstrom an der glühenden Rohrfüllung verbrennen. Die Substanz wird im Schiffchen gewogen und verbrannt, das zu manchen Fehlerquellen führende Mischen der Substanz mit Kupferoxyd fällt weg. Dadurch ist sowohl die Bestimmung des Rückstandes als auch die Kontrolle der vollständigen Verbrennung möglich.

Die Verwendung des Stickstoffstroms ist bei der Verbrennung von Verbindungen wie Äther und Schwefelkohlenstoff, die mit Sauerstoff explosive Gemische bilden, von besonderem Vorteil, sie können auf diese Weise ohne Störung analysiert werden. Doch muß der Rohrfüllung im Verlauf der Analyse der entzogene Sauerstoff wieder durch eine entsprechende Luftmenge zugeführt werden.

Wegen der Luftzufuhr muß die Kupferschicht, die sich am Ende der Rohrfüllung befindet, nach einer Reihe von Analysen frisch reduziert werden. Das äußere Ende der Rohrfüllung wird nicht reduziert oder aber wieder durch Sauerstoffzufuhr von der anderen Seite des Rohres her oxydiert.

Für halogenhaltige Substanzen ist keine Silberschicht notwendig, da das Halogen vom Kupfer aufgenommen wird. Nur bei sehr halogenreichen Verbindungen ist es zweckmäßig, eine Silberschicht an das der Substanz zugewendete Ende der Füllung anzuschließen.

Die Fehlerquellen die durch das reduzierte Kupfer während der Analyse entstehen können, wirken sich eher auf die Kohlenstoffwerte aus, als auf die Wasserstoffgehalte. Zur Vermeidung von Fehlern muß das zur Herstellung der Kupferfüllung verwendete Oxyd ganz frei von Alkali sein. Kleine Mengen von Kohlensäure können bei der allmählichen Oxydation der Kupferfüllung nach einigen Verbrennungen wie beim erhitzten Kupferoxyd auftreten. Eine Erschöpfung des Kohlenstoffgehalts von Kupferdrahtnetz ist praktisch nicht zu erreichen, weil eine durchgreifende Oxydation der Kupferdrähte schlecht durchführbar ist. In dieser Hinsicht verdient das aus körnigem Oxyd hergestellte Kupfer den Vorzug, auch in der Wirksamkeit, obwohl eingeschlossene Spuren von Kohlenstoff im ausgeglühten Kupferoxyd der Oxydation entzogen sein können, die aber bei wiederholter Oxydation und Reduktion verschwinden. Eine andere Fehlerquelle kann durch die Reduktion von

Kohlendioxyd zu Kohlenoxyd durch die glühende Kupfermasse eintreten. Die Bildung von Kohlenoxyd erklärt A. Schrötter[1]) durch die Wirkung von im Kupfer enthaltenen Wasserstoff, während A. Perrot[2]) und E. Cherbuliez[3]) unedle Metalle wie Zink und Eisen, die das Kupfer verunreinigen, für die Reduktion verantwortlich machen. Dieselbe Wirkung kann auch der im Kupfer abgelagerte Kohlenstoff verursachen. Der durch die Bildung von Kohlenoxyd entstehende Fehler ist im allgemeinen ohne merklichen Einfluß, da eine Verunreinigung des Kupfers mit Wasserstoff und Kohlenstoff beseitigt werden kann. Dagegen lassen sich metallische Verunreinigungen nicht vollständig ausschließen, bei Verwendung von Kupfer aus körnigem Oxyd aber ist die Gefahr einer Verunreinigung durch fremde Metalle viel geringer als bei Kupfer in Form des Drahtnetzes. Um sicher jeden Fehler durch Bildung von Kohlenoxyd am Kupfer auszuschalten, empfiehlt es sich, dem metallischen Kupfer im Rohr eine kurze Schicht von Kupferoxyd anzuschließen.

Die mit dem Trocknen von hygroskopischen, zur Analyse bestimmten Substanzen verbundenen Wägungen schließen große Fehlerquellen ein, da bei der üblichen Trocknung ein größerer Behälter mitgewogen wird und zwischen den maßgebenden Wägungen ein großer Zeitabstand liegt. Dadurch ist eine erneute Aufnahme von Feuchtigkeit durch die getrocknete Substanz kaum zu verhüten. J. Lindner[4]) hat zeigen können, daß Proben von stark hygroskopischen Substanzen (wenige *mg*) schon in den wenigen Sekunden, die während der Überführung des Schiffchens aus einem Mikroexsiccator in einen andern verstreichen, durch Berührung mit der feuchten Zimmerluft recht beträchtliche Mengen von Wasser anziehen können. Auch das Abwägen solcher Substanzen im Wägegläschen, die im Mikroexsiccator getrocknet sind, führt zu einer erneuten Wasseraufnahme, obwohl Wägegläschen mit besonders guten Schliffen dazu ausgesucht wurden. Die Überführung der gewogenen Substanz in das Verbrennungsrohr gibt die Möglichkeit einer weiteren Aufnahme von Feuchtigkeit. Diese Fehler, die in der Elementaranalyse durch das nachträgliche Anziehen von Feuchtigkeit durch die Substanz entstehen, lassen sich auf folgende Weise ausschalten. Die lufttrockene Substanz gelangt in einem bedeckten Behälter aus Platin zur Wägung und kommt sofort im Verbrennungsrohr zur Trocknung. Das auftretende Wasser bestimmt man in gleicher Weise wie das bei der Verbrennung entstehende. Unmittelbar an die Trocknung schließt sich dann die Verbrennung der Substanz an. Diese Art der Trocknung verlangt jedoch eine sehr genaue Bestimmung des Wassers, das zur Berechnung der Analysenwerte von dem Gewicht der feuchten Substanz abgezogen wird, und bleibt auf Substanzen von geringer Feuchtigkeit beschränkt. Ferner müssen die Bedingungen, unter denen die Trocknung vorgenommen werden kann, bekannt sein.

[1]) Journ. f. prakt. Chem. **76**, 480 (1859). — [2]) Ann. der Chem. **109**, 304 (1859); vergl. diese Ztschrft. **64**, 358 (1924). — [3]) Helv. Chimica Acta **3**, 652 (1920); vergl. diese Ztschrft. **64**, 358 (1924). — [4]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **67**, 1652 (1934).

Zur Bestimmung des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs in organischen Flüssigkeiten, die leicht flüchtig oder explosiv sind oder bei der Verbrennung verkohlen, gibt M. G. Sevag[1]) ein geeignetes Verfahren an. Die gewöhnliche Methode, die Flüssigkeit in einem Kugelröhrchen zur Verbrennung zu bringen, bereitet mancherlei Schwierigkeiten, besonders wenn sich die Flüssigkeit beim Verdampfen unter Verkohlung zersetzt. Der Verfasser bringt deshalb solche Flüssigkeiten in einem kleinen, mit Kieselgur[2]) gefüllten Röhrchen in das Verbrennungsrohr. Das Röhrchen aus Pyrexglas oder durchsichtigem Quarzglas besitzt eine Länge von 8,5 *cm*, einen inneren Durchmesser von 6—7 *mm* und einen äußeren Durchmesser von 10—12 *mm*. Mit zwei Glasstopfen ist es zu verschließen. Die Füllung besteht aus einer 3,5 *cm* langen Schicht von Kieselgur, das vor dem Einfüllen 20 Minuten lang in einem Platintiegel ausgeglüht und im Exsiccator über Phosphorpentoxyd aufbewahrt wird. Die Kieselgurschicht wird durch zwei, je 1 *cm* lange Schichten von ausgeglühtem grobfaserigen Asbest festgehalten. An dem einen Ende des Röhrchens, durch das bei der Verbrennung der Sauerstoff einströmt, befindet sich der Asbest nahe am Glasstopfen, während der zweite Asbeststopfen ungefähr 2,5 *cm* vom anderen Rohrende entfernt liegt.

Vor dem Einwägen der Flüssigkeit ist zunächst ein Blindversuch mit dem frisch eingefüllten Röhrchen durchzuführen. Das beiderseits verschlossene Röhrchen wird darauf nach Entfernung des tiefer liegenden Asbestpfropfens gewogen. Die zu verbrennende Flüssigkeit läßt man aus einer Capillarpipette auf Kieselgur tropfen, wobei eine Benetzung der Rohrwandung zu vermeiden ist. Das mit der Flüssigkeit beschickte, verschlossene Röhrchen wird dann wieder gewogen. Die Füllung saugt die Flüssigkeit vollständig auf und läßt sie während der Verbrennung nur langsam verdampfen. Nach dem Einschieben des Asbestpfropfens und dem Entfernen der Glasstopfen bringt man das Röhrchen rasch in das Verbrennungsrohr an die Stelle, an der sich sonst das Schiffchen mit der Substanz befindet. Die Verbrennung erfolgt auf übliche Weise im Sauerstoffstrom. Das Röhrchen ist für mehrere aufeinander folgende Analysen zu gebrauchen.

Explosive Flüssigkeiten können auf diese Weise ohne irgendwelche Störungen verbrannt werden. Auch die Analyse gewisser Verbindungen, die nach Angaben verschiedener Verfasser bei der Verbrennung im Capillarröhrchen zu niedrige Kohlenstoffwerte liefern, ist mit Hilfe dieser Vorrichtung einwandfrei durchzuführen. Sehr flüchtige Flüssigkeiten (z. B. Benzin) lassen sich ohne Verdampfungsverluste abwägen und in das Verbrennungsrohr überführen. Die vom Verfasser angeführten Beleganalysen zeigen eine gute Übereinstimmung mit den theoretischen Werten.

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 1, 16 (1929). — [2]) M. Dennstedt hat ebenfalls Kieselgur für die Analyse von Petroleum und Mineralölen vorgeschlagen. Ztschrft. f. angew. Chem. 18, 1134 (1905).

Die von I. Marek[1]) angegebene Methode zur Bestimmung des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs in organischen Verbindungen ohne Zuhilfenahme eines Katalysators verbessert derselbe Verfasser[2]), indem er das Verbrennungsrohr durch drei elektrische Öfen erhitzt. Die Apparatur ist aus Abb. 8 ersichtlich. Das 20 *mm* weite Verbrennungsrohr aus schwer schmelzbarem Glas (Supremax- oder Quarzglas) ist 60 *cm* lang und mit dem Chlorcalciumrohr A durch das seitlich angeschmolzene enge Rohr verbunden.

Die Wicklungen aus Chromnickeldraht sind zur Isolierung bei den beiden Öfen III und IV mit Asbestpappe umgeben, in dem Heizkörper IV ist jedoch die Isolation nicht ganz um das Rohr gelegt, damit der Verbrennungsvorgang beobachtet werden kann. Der von dem Ofen IV umgebene Rohrteil wird auf etwa 600° C erhitzt, beim Abdecken des Fensters kann die Temperatur auf 700° C gesteigert werden. In dem von dem Heizkörper III umgebenen Rohrstück findet die vollständige

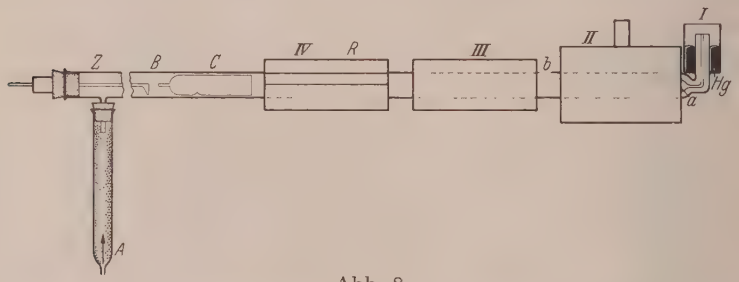


Abb. 8.

Verbrennung bei einer Temperatur von 800° C statt. Der dritte Ofen (II) besteht aus einem Kupfercylinder, der ebenfalls durch eine Wicklung von Chromnickeldraht elektrisch geheizt wird und den betreffenden Rohrteil auf einer Temperatur von 180—230° C hält. In diesem Teil der Röhre befindet sich pulverförmiges Bleisuperoxyd, an das sich zwei kurze Schichten (a und b) aus Silber- und Kupferdraht anschließen. Die Superoxydschicht muß den Sauerstoff leicht durchströmen lassen. Mit einer solchen Rohrfüllung ist auch die Verbrennung stickstoff-, schwefel- oder halogenhaltiger Substanzen möglich.

Das Ende des Rohres ist zu einer engen Röhre ausgezogen und nach oben umgebogen; es ragt in ein kleines, dicht anschließendes, mit Quecksilber gefülltes Gefäß aus Asbest. Die Verbindung des Rohres mit dem Absorptionsrohr a (Abb. 9, S. 59) geschieht durch Eintauchen der glockenförmigen Erweiterung c in das Quecksilber, so daß das Rohrende in diese Erweiterung ragt. In der Kugel der Chlorcalciumröhre kondensiert sich die Hauptmenge des Wassers, dadurch kann die Füllung

[1]) Journ. f. prakt. Chem. **84**, 713 (1911); vergl. diese Ztschrft. **52**, 231 (1913). — [2]) Bull. soc. chim. de France [4] **43**, 910 (1928). — [3]) Die vollständige Apparatur einschließlich Amperemeter und Widerstand ist zu beziehen durch Pr. dr. F. Brössler S. A., Zagreb, 27, rue Marowski (S. H. S.).

für viele Analysen verwendet werden. Nur das in dem Schliffhahn a befindliche Chlorcalcium ist schon nach einigen Analysen zu erneuern. Die Kohlensäure wird in der zweiten Röhre (Abb. 9, b) von 50%iger Kalilauge und von dem im anderen Schenkel des U-Rohres untergebrachten Natronkalk aufgenommen. Das letzte Absorptionsrohr (c) ist in dem linken Rohrteil mit Natronkalk, in dem anderen mit Chlorcalcium angefüllt und soll die aus dem zweiten Absorptionsgefäß fortgeführten Spuren von Feuchtigkeit und Kohlensäure aufnehmen.

Die Analyse einer Substanz wird auf folgende Weise durchgeführt: Nachdem das Rohr mit den Absorptionsgefäßen verbunden ist, heizt man das Rohr an und leitet zugleich Sauerstoff durch die Apparatur. Nach 15 Minuten werden ohne Unterbrechung der Heizung und des Sauerstoffstroms die einzelnen Absorptionsröhren abgenommen; dabei ist das mit Quecksilber in Berührung gekommene Ansatzröhrchen des

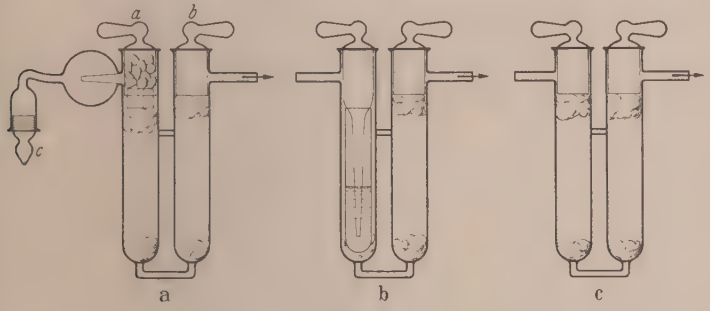


Abb. 9.

Chlorcalciumsrohres von anhaftenden Quecksilbertröpfchen mit Watte zu befreien. Die mit Sauerstoff gefüllten Absorptionsapparate werden nach 20 Minuten gewogen. Die Substanz (0,1—0,15 *g*) wägt man in dem einseitig offenen Spezialröhrchen C (Abb. 8, S. 58) ab und bringt sie in dem Röhrchen in den kalten Teil der Verbrennungsröhre. Nachdem die Absorptionsapparate wieder an das Verbrennungsrohr angeschlossen sind, verschiebt man das Substanzröhrchen mit Hilfe des luftdicht eingebauten Messingstäbchens Z gegen den heißen Teil des Rohres. Durch Verschieben des Röhrchens ist die Verdampfung der Substanz so zu regulieren, daß die sich bildende Flamme während der ganzen Verbrennung innerhalb des Röhrchens bleibt und die Verbrennung nur langsam fortschreitet, denn dann ist die Gewähr dafür gegeben, daß die Verbrennung der Substanz vollständig ist. Nach beendeter Verdampfung wird das Röhrchen in den Ofen IV geschoben und das Fenster des Ofens bedeckt. Bei Verwendung einer Drahtnetzspirale aus Platin, die sich in dem Substanzröhrchen befindet, kann man am Aufglühen des Platins die Verbrennung überwachen. Ist die vollständige Verbrennung der Substanz erreicht, so gelangen die Absorptionsapparate, wie oben beschrieben, zur Wägung. Die Apparatur ist sofort zu weiteren Analysen gebrauchs-

fähig. Innerhalb 8 Stunden können fünf bis zehn Analysen durchgeführt werden, wenn abwechselnd mit zwei Absorptionsapparaturen gearbeitet wird.

Die von Fr. Pregl in die Mikroanalyse eingeführte Rohrfüllung verwendet W. Davies[1]) auch für die Makrobestimmung des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs. Das gewöhnliche Verbrennungsrohr (95—100 *cm* Länge, innerer Durchmesser etwa 1,2—1,5 *cm*) erhält folgende Füllung: An einen 1,5 *cm* langen Pfropfen aus Silberwolle oder Silberdrahtnetz schließt sich eine ungefähr 43 *cm* lange Schicht eines Gemisches von drahtförmigem Kupferoxyd und Bleichromat an. Dann folgen eine 2,5 *cm* große Schicht aus Silberwolle, die mit Asbest vermischt ist, und eine etwa 13 *cm* lange Füllung von Bleisuperoxydasbest. Letzterer erfährt die von F. Pregl[2]) angegebene Vorbehandlung. Er wird zunächst 4 Stunden bei 200° C und danach im Vakuum (weniger als 30 *mm* Druck) in flachen Schalen ausgebreitet 8 Stunden bei 100° C getrocknet. Der in das Rohr eingefüllte Superoxydasbest muß erneut 3 Stunden bei 180° C im kräftigen Lufstrom getrocknet werden. Die erste mit dem frisch gefüllten Rohr ausgeführte Verbrennung liefert infolge der noch vorhandenen kleinen Mengen von Feuchtigkeit einen zu hohen Wasserstoffwert.

Zum Erhitzen des Superoxyds dient eine „Hohlgranate" die aus gehärtetem Kupfer in der von Pregl angegebenen Form hergestellt ist. Sie wird mit technischem o-Dichlorbenzol (Siedepunkt 177—181°) gefüllt, von dem sie etwa 50 *ccm* aufnimmt. Der „Kupferbügel" besitzt vorteilhaft die Form eines fast cylindrischen Kupferstückes (5 *cm* lang); er umfaßt das Verbrennungsrohr und ist durch einen um die Mitte des Kupferstückes gelegten dicken Kupferstab mit der Hohlgranate verbunden. An das gegen den Kupferbügel gerichtete Ende der Hohlgranate ist ein Asbestring angeschlossen, der dicht um das Verbrennungsrohr liegt. Der Teil des Verbrennungsrohrs innerhalb der Hohlgranate ist lose mit Asbest umgeben.

Die Mariottesche Flasche, die von F. Pregl verwendet wird, ist bei dieser Apparatur nicht erforderlich. Als Füllung der zur Reinigung des Sauerstoffs dienenden Apparate sowie der Adsorptionsapparate dienen Natronkalk und Chlorcalcium. Die Verbrennung erfolgt in gewöhnlicher Weise, nur ist darauf zu achten, daß der unmittelbar vor der Hohlgranate liegende Teil des Ofens nicht zu stark erhitzt wird. Die Silberschicht und der Kupferoxydasbest sind für ungefähr zehn Verbrennungen zu gebrauchen.

Der Verfasser hat die Methode mit den verschiedensten, auch schwefel-, halogen- und stickstoffhaltigen (Amino- und Nitrogruppen enthaltenden) Substanzen geprüft und sehr gute Resultate erhalten.

Für die Elementaranalyse fester und flüssiger Brennstoffe nach der Liebigschen Methode verwenden W. Zwieg und F. Eck[3])

[1]) Journ. of Chem. Soc. (London) 1927, S. 3161. — [2]) Die quantitative organische Mikroanalyse, 2. Aufl., S. 29 (1923). — [3]) Chem. Ztg. **56**, 882 (1932).

Verbrennungsröhren aus NGT_3-Stahl, die sich durch die große Beständigkeit bei starkem Temperaturwechsel und durch den hohen Schmelzpunkt[1]) (1200° C) dieses Stahles besonders zur Verbrennung schwer verbrennbarer Stoffe (Graphit, Carborund) eignen. Die bessere Wärmeleitfähigkeit des Stahls ermöglicht ferner ein schnelleres Anheizen des Ofens und damit eine wesentlich raschere Durchführung der Analyse. Das Rohr ist an dem einen Ende, durch das die Luft, bezw. der Sauerstoff, zugeführt wird, von einem schmalen, aufgelöteten Kühlmantel (80 *mm* Durchmesser, mit zwei Öffnungen versehen) umgeben, der ein Festkleben des Gummistopfens vermeiden soll. Als Kühlflüssigkeit dient destilliertes Wasser, das während der Analyse 2—3mal zu ergänzen ist. Die Arbeitsweise bleibt im wesentlichen dieselbe wie bei der Verwendung von Glasröhren. Das Ende der Verbrennung ist an dem plötzlichen Auftreten größerer Blasen im Kaliapparat zu erkennen. Die angeführten Analysen von Koksproben, Ölen, Benzinen, Briketts und Teeren zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den Kohlenstoff- und Wasserstoffwerten, die bei der Verbrennung dieser Substanzen im Glasrohr erhalten werden.

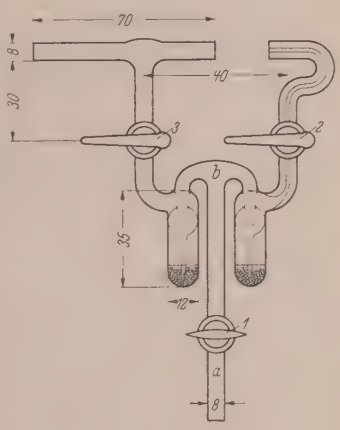


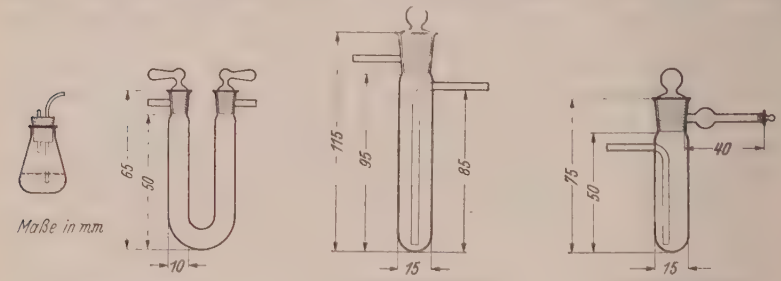
Abb. 10.

Die Halbmikromethoden zur Bestimmung des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs, sowie von Schwefel und Halogen von K. H. Slotta und Joh. Müller[2]) beruhen auf dem Prinzip der Dennstedtschen Elementaranalyse, indem ungefähr 30 *mg* Substanz (für die Halogenbestimmung etwa 20 *mg*) im Sauerstoffstrom mittels Platinasbests als Katalysator verbrannt werden. Die geeignete Einstellung der beiden Sauerstoffzuführungen bildet die Voraussetzung für einen richtigen Verlauf der Verbrennung. Der aus dem Gasometer kommende Sauerstoff wird mit Schwefelsäure getrocknet und zur Entfernung vorhandener Spuren von Wasserstoff über einen erhitzten Platinkontakt geleitet. In zwei Waschflaschen, die 50%ige Kalilauge enthalten (55 *g* KOH und 45 *g* Wasser), gelangt der Sauerstoff erneut zur Reinigung und Trocknung. Die Kalilauge reicht zum Trocknen des Sauerstoffs für mindestens 100 Verbrennungen aus. In dem Verteiler (Abb. 10) wird der getrocknete Sauerstoff in zwei Teilströme zerlegt, die durch die beiden Capillaren von genau gleicher Weite in die Mikroblasenzähler und von diesen durch die Hähne 2 und 3 in die Verbrennungscapillare, bezw. direkt in das Rohr gelangen. Die beiden Schliffhähne ermöglichen eine Fein-

[1]) Broschüre über nahtlose, nichtrostende, säure- und hitzebeständige Mannesmann-Stahlrohre. Selbstverlag Mannesmannröhrenwerke, Düsseldorf 1931. — [2]) Chem. Fabrik 7, 380 (1934).

einstellung der Sauerstoffströme; durch den Hahn 1 wird die Sauerstoffzuführung unterbrochen.

Das Absorptionsgefäß für das Wasser (Wasserturm, Abb. 11) ist mit Chlorcalcium (für 15 Verbrennungen ausreichend) und im oberen Teil mit etwas Glaswolle gefüllt. Der Kohlensäureapparat (Abb. 11) enthält



Kontrollgefäße. Absorptionsgefäß für Kohlendioxyd. Absorptionsgefäß für Wasser.

Abb. 11.

Natronkalk und über diesem zwischen zwei 3 *mm* hohen Lagen Glaswolle eine 10 *mm* dicke Schicht Chlorcalcium. Die ganze Füllung ist für 10 Verbrennungen zu gebrauchen. Die Absorptionsgefäße sind mit einem Gummistopfen, der in einem evakuierten Kölbchen in geschmolzener Vaseline eine Vorbehandlung erfährt, an das Rohr angeschlossen und miteinander durch Gummischlauch (Glas an Glas) verbunden. Ein Kontrollrohr, mit Natronkalk und Chlorcalcium gefüllt, und ein 25 *ccm* fassender Erlenmeyerkolben, der 5 *ccm* 0,1%ige Palladiumchlorürlösung enthält, ist unbedingt erforderlich, wenn man eine unvollständige Verbrennung, die durch eine Trübung der Palladiumlösung angezeigt wird, erkennen will. Beim Wägen der Absorptionsgefäße hat sich die Verwendung von Gefäßatrappen derselben Form als Gegengewichte, die während der Verbrennung nebeneinander hängen, sehr bewährt, weil die Gefäße nunmehr sofort nach der Verbrennung gewogen werden können. Der Ofen[1]) (Abb. 12) ist auf folgende Weise leicht herzustellen. Die beiden Bandeisen 1 und 2 werden durch zwei Längsschienen (3, 4) miteinander verbunden. In der Vertiefung (5) der Bandeisen liegt eine Eisenschiene

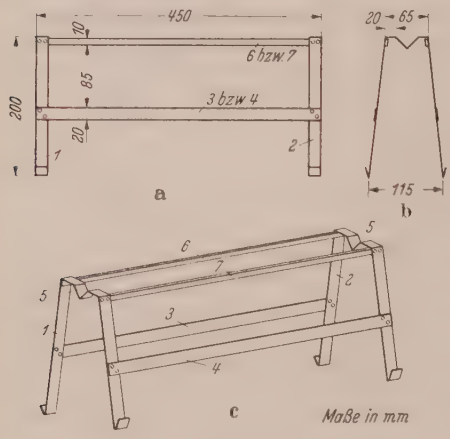


Abb. 12.

[1]) Auch für die Halbmikrobestimmung des Stickstoffs brauchbar.

von 470 *mm* Länge, die mit dünnem Asbestpapier ausgekleidet ist. Auf den Trägern (6,7) aus V-förmig gebogenem Bandeisen ruhen zwei Drahtnetztunnel aus kräftigem Eisendrahtnetz von 205 *mm* und 105 *mm* Länge und ein 120 *mm* langer Eisenblechtunnel, die 55 *mm* hoch sind. Der erste längere Tunnel liegt über dem mit Bleidioxydmennige gefüllten Schiffchen, der zweite über der zu verbrennenden Substanz und der mit Asbest ausgekleidete Eisenblechtunnel über dem Kontakt. Mit Hilfe dieser Tunnels kann die Temperatur im Rohr an den drei Stellen leicht konstant gehalten werden. Am Ende des Verbrennungsgestells ist ein rechtwinklig gebogener Messingdraht angebracht, an dem die drei Absorptionsgefäße und die drei Gefäßatrappen aufgehängt werden. Die Kondensation des Wassers im Rohrende wird durch ein 60 *mm* langes Kupferrohr verhindert, das genau dem Umfang des Verbrennungsrohres angepaßt ist und durch die drei letzten Flämmchen des Reihenbrenners erhitzt wird.

Die Heizung des Rohres erfolgt durch zwei Téclu-, einen Bunsenbrenner und einen 250 *mm* langen Reihenbrenner. (Die Verteilung der Brenner ist aus Abb. 13 ersichtlich.) Vor Inbetriebnahme der Apparatur

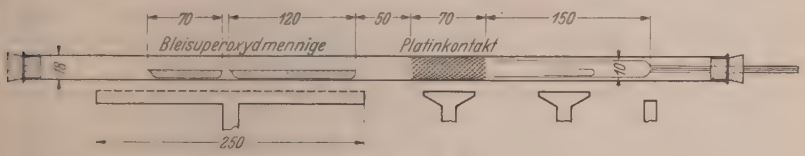


Abb. 13.

ist es unbedingt erforderlich, die Brenner so einzustellen, daß unter Durchleiten von Sauerstoff in der gleichen Geschwindigkeit wie bei der Verbrennung das Bleidioxyd-Mennige-Gemisch auf 320° C und das bei halogenhaltigen Substanzen im Rohr befindliche Silberblech auf 500° C, bezw. das Natriumcarbonat auf 400° erhitzt wird. Die Einstellung der Brenner braucht nur einmal mit einem in das Rohr eingeführten Thermometer vorgenommen werden.

Als Kontaktsubstanz dient Platinasbest[1]), der nach folgender Vorschrift herzustellen ist. 10 *g* Asbestwolle werden zur Reinigung mit 30%iger Natronlauge auf dem Wasserbad erwärmt, mit Wasser gründlich ausgewaschen und mit verdünnter Salpetersäure (1:1) auf dem Wasserbad erneut erwärmt. Der so behandelte Asbest ist dann mit schwach essigsäurehaltigem Wasser und mit destilliertem Wasser bis zur neutralen Reaktion auszuwaschen und im Trockenschrank zu trocknen. Für eine Rohrfüllung tränkt man 2 *g* solchen Asbests mit einer konzentrierten Lösung von 1 *g* Platinchlorid und reduziert den getränkten Asbest nach dem Trocknen im Trockenschrank im Verbrennungsstrom mit einem Wasserstoffstrom 2 Stunden lang bei schwacher Rotglut. Der Kontakt kann beliebig lange benutzt werden.

[1]) Gebrauchsfertigen „50%igen Platinasbest zur Kontaktverbrennung", von dem für eine Rohrfüllung 1 *g* ausreicht, liefert die Firma W. C. Heraeus, Hanau a. M.

Substanzen, die nur Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel enthalten, werden mit der in Abb. 13 (S. 63) angegebenen Rohrfüllung verbrannt. Ist die Substanz frei von Stickstoff und Schwefel, können die beiden Bleisuperoxyd-Mennige-Schiffchen aus dem Rohr entfernt werden. Die Substanz (etwa 30 *mg*) kommt in einem 1,5—2 *g* schweren Röhrchen aus Supremexglas (40 *mm* lang, 5 *mm* lichte Weite) zur Wägung und Verbrennung. Flüssigkeiten werden in einer Capillare abgewogen und in dieser in das Verbrennungsrohr übergeführt. Die Sauerstoffströme sind während der Verbrennung so eingestellt, daß in jeder Sekunde von dem äußeren Strom vier Bläschen und von dem inneren Strom ein Bläschen durch die entsprechenden kleinen Blasenzähler perlen. Zu Beginn der Verbrennung muß die Stelle des Rohres, an der die Erweiterung der Verbrennungscapillare beginnt, durch die Flamme eines Bunsenbrenners erhitzt werden, um ein Zurückdestillieren der Substanz in die Capillare zu verhüten. Die Größe der Flamme richtet sich nach der Flüchtigkeit der Substanz. Gleichzeitig wird der Rohrteil mit dem Platinkontakt durch die Flamme eines Téclubrenners geheizt und der Reihenbrenner unter dem Bleidioxyd angezündet und so eingestellt, daß die Temperatur des Bleidioxyd-Mennige-Gemisches während der ganzen Verbrennung ungefähr 320° beträgt. Die Verbrennung der Substanz erfolgt nun gegen den Sauerstoffstrom[1]) mit Hilfe des zweiten Téclubrenners, zunächst mit ganz kleiner Flamme, die äußerst langsam an die Substanz herangeführt wird. Erst nachdem die Substanz vollständig verkohlt ist, erhitzt man stärker. Während der Verbrennung ist der Ofen mit den beiden Drahtnetzrollen bedeckt; dadurch kann die Temperatur konstant gehalten und die Vergasung leicht geregelt werden. Gegen Ende der Verbrennung wird alles im Rohrende angesammelte Wasser mit Hilfe des Kupferröhrchens in den Absorptionsturm getrieben. Eine Verbrennung dauert mit vollständigem Ausspülen des Rohres mit Sauerstoff 1 Stunde; an einem Tag können mit einer Apparatur sechs Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmungen ausgeführt werden. Nach den Erfahrungen der Verfasser sind die Kohlenstoffwerte durchschnittlich um 0,15% und die Wasserstoffwerte um 0,1% zu hoch. Die Genauigkeit der Methode beträgt $\pm 0{,}2\%$.

Die mit der Bestimmung des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs verbundene Bestimmung von Schwefel ist in halogenfreien Substanzen auf folgende Weise möglich. Man schüttet das Bleidioxyd-Mennige-Gemisch vorsichtig in ein kleines Becherglas, kocht die Schiffchen in dem Becherglas mit 20 *ccm* 5%iger Natriumcarbonatlösung aus und erwärmt das Gemisch ½ Stunde auf dem Wasserbad. Nach dem Filtrieren wird das Filtrat angesäuert; in der siedend heißen Lösung wird das Sulfat-Ion mit einem nur kleinen Überschuß einer 1%igen Bariumchloridlösung tropfenweise gefällt.

Für die Bestimmung des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Schwefels in halogenhaltigen Substanzen muß die Rohrfüllung

[1]) M. Dennstedt, Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse, 4. Aufl. (1919).

durch ein 80 *mm* breites, dicht gerolltes Silberblech ergänzt werden, das sich im Rohr hinter dem Platinkontakt befindet und zum leichteren Ein- und Ausschieben auf der einen Seite mit einem angelöteten Bügel versehen ist. Es wird durch die ersten Flämmchen des verschobenen Reihenbrenners auf etwa 500° C erhitzt. Die unmittelbare Nähe des sehr heißen Platinkontaktes gewährleistet eine genügende Erhitzung des Silberbleches. Für die Bestimmung des Schwefels kocht man das Silberblech nach der Verbrennung gründlich mit destilliertem Wasser aus und fügt das Wasser der Sodalösung zu, die zum Auskochen des Bleidioxyd-Mennige-Gemisches und der Schiffchen verwendet wurde.

Die Bestimmung der Halogene in halogenhaltigen Substanzen kann nicht mit der des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Schwefels verbunden werden. Am besten verbrennt man 10—15 *mg* der halogenhaltigen Substanz in einer zweiten Apparatur unter Verwendung der in Abb. 14 angegebenen Rohrfüllung. Die beiden Schiffchen enthalten ungefähr 1,5 *g* wasserfreies Natriumcarbonat, das mit Hilfe des Reihenbrenners auf einer Temperatur von ungefähr 400° C gehalten wird. Die

Abb. 14.

Verbrennung geht bei einmal eingestelltem Sauerstoffstrom ohne weitere Beaufsichtigung vor sich; es wird nur die Flamme des Brenners unter der Substanz alle 10 Minuten etwas höher gestellt, bis nach 30 Minuten die Verbrennung beendet ist.

Die mit Soda gefüllten Schiffchen kocht man mit 20 *ccm* Wasser aus und neutralisiert die Lösung, die höchstens annähernd 30 *ccm* betragen soll. mit reiner konzentrierter Salpetersäure durch Tüpfeln gegen Lackmus. Auf Zusatz 1 Tropfens einer 2%igen alkoholischen Lösung von Diphenylcarbazon[1]) färbt sich die noch schwach alkalische Lösung intensiv rot. Nun gibt man unter Umschwenken tropfenweise 0.2 n-Salpetersäure zu, bis die Lösung gerade farblos geworden ist, und dann noch genau 1 Tropfen (nicht mehr!) der verdünnten Salpetersäure. Ist der Säuregrad genau getroffen, so bildet sich beim tropfenweisen Einfallen der 0.02 n-Mercurinitratlösung in die Lösung ein violetter Farbring, der beim Umschütteln wieder verschwindet, aber in der zu sauren Lösung nicht entsteht. Ist die Lösung zu alkalisch, so ruft schon der erste Tropfen Mercurinitratlösung nach dem Umschütteln eine bleibende rosaviolette Färbung hervor. Zu der farblosen Lösung gibt man noch 5 Tropfen Diphenyl-Carbazonlösung und titriert mit der 0,02 n-Mercurinitratlösung aus einer 5 *ccm* fassenden Mikrobürette bis zum Umschlag nach Rosaviolett. Der Umschlag ist so intensiv, daß er auch bei künstlichem Licht gut sichtbar ist und selbst bei der Titration von Jodid von dem

[1]) Herstellung nach K. H. Slotta und K. R. Jacobi, diese Ztschrft. **77**, 344 (1929).

gebildeten unlöslichen Mercurijodid nicht verdeckt wird. Zur Herstellung der 0,02 n-Mercurinitratlösung löst man 16,23 *g* Mercurinitrat unter Zugabe von 1—2 *ccm* konzentrierter Salpetersäure in Wasser und füllt die Lösung mit Wasser auf 1 *l* auf. Von dieser annähernd 0,1 n-Lösung verdünnt man 200 *ccm* auf 1000 *ccm*, läßt die Lösung 24 Stunden stehen und filtriert von dem ausgefallenen gelben Niederschlag ab. Der Titer dieser Lösung wird gegen eine Natriumchloridlösung von bekanntem Gehalt bestimmt.

Die titrimetrische Bestimmung des Jods in organischen Substanzen läßt sich vorteilhaft nach der folgenden, sehr genauen Methode ausführen. Die Substanz (etwa 20 *mg*) gelangt in dem Rohr aus Supremexglas (Abb. 15) über dem Platin-Asbestkontakt im flotten Sauerstoffstrom zur Verbrennung. Das an dem einen Ende zu einer dünnen Capillare ausgezogene Rohr reicht fast bis auf den Boden des etwa 10 *ccm* fassenden Auffanggefäßes, das 5 *ccm* Eisessig und 6 Tropfen Brom enthält. Durch den langen Reihenbrenner und die Drahtnetztunnel wird das Jod schnell übergetrieben, das sich dann in dem ausgezogenen Teil des Rohrs

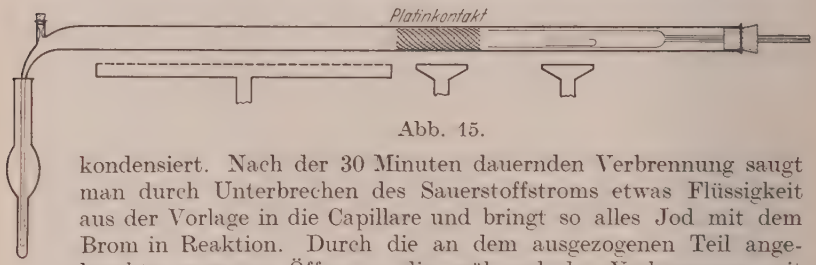


Abb. 15.

kondensiert. Nach der 30 Minuten dauernden Verbrennung saugt man durch Unterbrechen des Sauerstoffstroms etwas Flüssigkeit aus der Vorlage in die Capillare und bringt so alles Jod mit dem Brom in Reaktion. Durch die an dem ausgezogenen Teil angebrachte verengte Öffnung, die während der Verbrennung mit 1 Tropfen Wasser und einem Korken verschlossen ist, wird das Rohr ausgespült. Die Bestimmung des aufgefangenen Jods erfolgt weiter nach der Methode von F. Vieböck und C. Brecher[1]). Der Inhalt der Vorlage wird in einen 250 *ccm* fassenden Erlenmeyerkolben übergespült, der eine Lösung von 0,5—1 *g* Natriumacetat in wenig Wasser enthält. Das überschüssige Brom zerstört man mit 6—7 Tropfen Ameisensäure, löst nach 2—3 Minuten etwa 0,2 *g* Kaliumjodid in der Flüssigkeit und titriert nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure das ausgeschiedene Jod mit 0,1 n-Thiosulfatlösung (gegen das Ende der Titration fügt man Stärkelösung zu). Da 6 Mol. Thiosulfat 1 Mol. Jod entsprechen, ist die Bestimmung sehr genau.

J. Lindner[2]) berichtet über eine neue Methode der Mikro-Elementaranalyse mit maßanalytischer Bestimmung des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs. Diese Mikromethode ist aus der vom Verfasser ausgearbeiteten Halbmikromethode[3]) hervorgegangen und

[1]) Pharm. Monatsh. **10**, 10, 191 (1930); vergl. diese Ztschrft. **91**, 359 (1933) und K. H. Slotta und G. Haberland, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **65**, 127 (1932). — [2]) Angew. Chem. **47**, 405 (1934). — [3]) Diese Ztschrft. **66**, 305 (1925).

arbeitet mit Substanzmengen von wenigen *mg*. Das Verfahren gibt noch mit Einwagen unter 1 *mg* zuverlässige Werte, doch ist wegen der Schwierigkeiten der genauen Wägung die Verwendung von ungefähr 4 *mg* Substanz vorteilhaft. Die Genauigkeit beträgt für die Kohlenstoffwerte 0,1% und für die Wasserstoffwerte 0,01—0,03%. Die Arbeitsmethoden und die Beschreibung der Apparatur hat der Verfasser[1]) in einem inzwischen erschienenen Buch niedergelegt, auf das hingewiesen wird.

A. Wahl und J. P. Sisley[2]) haben auf die Möglichkeit verwiesen, die gewöhnliche Liebigsche Methode der organischen Elementaranalyse, die Substanzmengen von 0,12—0,15 *g* und als Rohrfüllung Kupferoxyd anwendet, zu einer Halbmikromethode umzugestalten. Den großen Fortschritt in der Elementaranalyse, den die Halbmikromethode von J. Heslinga[3]) durch die kurze Analysendauer von 15—20 Minuten gebracht hat, glauben die Verfasser nicht auf die Anwendung der besonders geeigneten Rohrfüllung aus Mangandioxyd zurückführen zu können, vielmehr soll die geringe Substanzmenge, die zur Verbrennung gelangt, die abgekürzte Analysendauer bedingen. Die genannten Verfasser verwenden daher Substanzmengen von 0,08—0,10 *g* und bringen diese in einem höchstens 60 *cm* langen Rohr zur Verbrennung. Die Rohrfüllung besteht aus einer durch zwei Kupferspiralen festgehaltenen Schicht von drahtförmigem Kupferoxyd, dem Schiffchen mit der Substanz und aus einer längeren Kupferoxydspirale. Für die Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen wird die Füllung durch eine reduzierte Kupferspirale oder eine Schicht Bleisuperoxyd ergänzt, während für schwefel- und halogenhaltige Substanzen das Kupferoxyd durch Bleichromat zu ersetzen ist.

Um das Kupferoxyd in dem kurzen Rohr auf Rotglut erhitzen zu können, ohne die Substanz zu sehr dieser Hitzewirkung auszusetzen, ist der Ofen[4]) aus drei verschieden langen Heizkammern aus feuerfestem Ton gebaut. Ein aus Eisenschienen hergestelltes Gestell trägt die drei, mit abnehmbaren Deckeln versehenen Heizkammern. Die größere Kammer von der Länge der Kupferoxydschicht besitzt in der Mitte der Seitenwände Öffnungen zum Durchschieben der Verbrennungsröhre. In ähnlicher Weise ist die zweite, jedoch kürzere Kammer gebaut, die den Rohrteil mit der Kupferspirale abschließt. Die mittlere, kürzere Kammer ist an den Seitenwänden ausgeschnitten, damit sie während der Verbrennung über das Schiffchen gelegt werden kann. Unter der Röhre sind in den einzelnen Kammern mit Asbest ausgelegte Drahtnetze eingebaut, die das Rohr vor den Heizflächen schützen sollen. Die Kupferoxydschicht wird durch vier Schnittbrenner, das Schiffchen durch einen Schnittbrenner und die Kupferoxydspirale mit Hilfe eines Bunsenbrenners erhitzt.

[1]) Mikromaßanalytische Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes mit grundlegender Behandlung der Fehlerquellen in der Elementaranalyse (1935); vergl. diese Ztschrft. **103**, 374 (1935). — [2]) Compt. rend. **186**, 1555 (1928). — [3]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **43**, 551 (1924); vergl. diese Ztschrft. **65**, 336 (1924/25). — [4]) Bull. soc. chim. de France [4] **43**, 1279 (1928).

Die Verbrennung ist auf folgende Weise durchzuführen. Das mit der Substanz beschickte Rohr wird durch die beiden Kammern geschoben und mit den Absorptionsgefäßen verbunden. Nach Entfernen der mittleren Kammer erhitzt man zunächst die Kupferoxydschicht unter Zudecken der Heizkammer auf Rotglut und entzündet den Brenner unter der Spirale. Nun setzt man die Kammer über das Schiffchen und bringt durch allmähliches Erhitzen die Substanz zur Verbrennung, die 25—50 Minuten dauert. Mit dem Durchleiten von Sauerstoff wird dann die Analyse in üblicher Weise zu Ende geführt.

J. R. Campbell und Th. Gray[1]) beschäftigen sich mit der Verbrennung des Methans mit Hilfe von Kupferoxyd. Sie verfolgen den Einfluß der Temperatur auf den Oxydationsverlauf und kommen zu dem Ergebnis, daß Methan, das nicht zu lange Zeit mit einer auf 180° C erhitzten Kupferoxydfüllung in Berührung ist, einer nennenswerten Verbrennung noch nicht unterliegt. Die Spuren von Kohlendioxyd, die sich bei dieser Temperatur bilden, können praktisch vernachlässigt werden. Zwischen 280° und 400° C verläuft die Oxydation des Methans noch sehr langsam, dagegen ist die vollständige Verbrennung bei Temperaturen über 700° C sehr rasch beendet.

Die Anwendung des Kupferoxyds in der Gasanalyse bei der fraktionierten Verbrennung eines Gasgemisches von Wasserstoff, Kohlenoxyd und Methan setzt daher voraus, daß die Verbrennung des Wasserstoffs und des Kohlenoxyds bei einer Temperatur von nicht über 300° C geschieht. Diese Temperatur ist auch von G. A. Burvell und G. G. Oberfell[2]) als die höchst zulässige angegeben worden. W. Dick.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Von

O. Frhr. v. Lupin. W. Dehio.

Pyridin. Über eine neue Methode zur Bestimmung des Pyridins in verdünnter Lösung berichten M. V. Ionescu und H. Slusanschi[3]). Um Pyridin in wäßriger oder alkoholischer Lösung nachzuweisen, bedient man sich vor allem der Fällungsreaktion mit Cadmium- oder Quecksilberchlorid. Eine umfangreiche Literaturzusammenstellung unterrichtet über die Anwendung dieser Reaktion.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Empfindlichkeit der Reaktion mit Cadmiumchlorid festgestellt. Es wurden je 5 *ccm* n- und 2 n-Cadmiumchloridlösung mit je 10 *ccm* einer wäßrigen Pyridinlösung von 0,12 bis 0,015% (Pyridinlösung + Reagens) Gehalt zusammengebracht und kurz durchgemischt. Nun wurde die Zeit bestimmt, bei der das Auftreten von Krystallen beobachtet werden kann. Die Temperatur war 16—18° C. Als drittes Reagens wurde verwendet eine n-Lösung von ($CdCl_2 + 2\,NaCl$).

Es wurden folgende Empfindlichkeiten festgestellt:

6:10000 bei n-$CdCl_2$-Lösung,
4,5:10000 bei 2 n-$CdCl_2$-Lösung,
3:10000 bei n-Lösung von ($CdCl_2 + 2\,NaCl$).

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. **49**, 432 T (1930). — [2]) Journ. Ind. Eng. Chem. **8**, 228 (1916). — [3]) Bull. soc. chim. de France [4] **53**, 1087 (1933).

Verglichen mit anderen Methoden, ist die eben beschriebene als nicht sehr empfindlich anzusprechen.

Was das Mercurichlorid als Reagens anbetrifft, so ist hier eine Empfindlichkeit von 2,5:10000 festgestellt worden. Sie kann aber noch gesteigert werden auf 0,45:10000, wenn man als Reagens eine n-Lösung von ($HgCl_2$ + 2 NaCl) verwendet.

Kurvenmäßig kann man Zeit der Ausfällung und Konzentration der Pyridinlösung aufzeichnen. Umgekehrt kann man also für jedes Reagens — natürlich unter denselben Verhältnissen — aus der Zeit für das erste Auftreten von Krystallen auf die Konzentration der zu untersuchenden Pyridinlösung schließen. Es wird folgendermaßen gearbeitet: Zu 10 *ccm* der wäßrigen Pyridinlösung gibt man 5 *ccm* einer Normallösung von $CdCl_2$ + 2 NaCl oder $HgCl_2$ + 2 NaCl und bestimmt mit Hilfe einer Uhr das erste Auftreten eines Niederschlags. Aus der Kurve kann man dann die Konzentration des Pyridins (+Reagens) ablesen. Durch Multiplikation mit 1,5 erhält man die richtige Konzentration.

Bis zu einer Konzentration von ungefähr 0,045% kann die Bestimmung exakt genug mit einer n-Lösung von ($CdCl_2$ + 2 NaCl) ausgeführt werden. Bei einer höheren Konzentration als 0,075% muß man verdünnen.

Unterhalb 0,045% wird als Reagens eine n-Lösung von ($HgCl_2$ + 2 NaCl) verwendet. Da bei einer Konzentration von 0,045% die Niederschlagsbildung zu rasch geht, muß man auf 0,012 oder 0,006% verdünnen.

Unterhalb 0,006% ist eine genaue Bestimmung nicht mehr möglich.

Man versetzt etwa 1 *ccm* der wäßrigen Pyridinlösung mit 0,5 *ccm* einer Lösung, enthaltend ½ Mol. von $CdCl_2$ und 1 Mol. von NaCl im Liter.

a) Der Niederschlag tritt unmittelbar auf oder nach 2 Minuten. In diesem Fall ist die Konzentration höher als 0,08% und man verdünnt je 0,5 *ccm* auf das 2-, 4-, 10fache usw. und bestimmt damit die Zeit für das Auftreten des ersten Niederschlags. Die Probe, welche innerhalb von 2—15 Minuten einen Niederschlag zeigt, gibt den Verdünnungsgrad an, bis zu dem man gehen muß, um eine exakte Bestimmung mit einer n-Lösung von ($CdCl_2$ + 2 NaCl) durchführen zu können.

b) Es tritt der Niederschlag nach 2, aber vor 15 Minuten auf. Die Konzentration des Pyridins liegt zwischen 0,08% und 0,045%. Die Bestimmung kann direkt durchgeführt werden mit einer n-Lösung von ($CdCl_2$ + 2 NaCl).

c) Der Niederschlag tritt erst nach 15 Minuten auf. Die Konzentration liegt unter 0,045%. Die Bestimmung wird mit $HgCl_2$ + NaCl ausgeführt. Es treten dabei folgende Fälle ein:

1. Der Niederschlag erscheint vor 30 Sekunden. Die Konzentration liegt zwischen 0,045% und 0,030%. Zur genauen Bestimmung muß man auf das vierfache Volumen verdünnen.

2. Der Niederschlag tritt nach 30 Sekunden, aber vor 1 Minute 30 Sekunden ein. Die Konzentration liegt zwischen 0,030% und 0,012%. Man muß auf das doppelte Volumen verdünnen.

3. Erst nach 1 Minute 30 Sekunden tritt der Niederschlag auf. Die Konzentration liegt unter 0,012%. Die Bestimmung wird direkt ausgeführt.

Nach der neuen Methode kann man noch 0,006 *g* Pyridin in 100 *ccm* Lösung, also 0,6:10000 sehr genau bestimmen. Die Fällung des Niederschlags ($HgCl_2Py_2$) dauert in diesem Falle 13 Minuten.

Ein Vergleich mit den gravimetrischen, volumetrischen und colorimetrischen Methoden zeigt, daß mit Ausnahme der letzteren die beiden erstgenannten nur 0,1 *g*, bezw. 0,06 *g* in 100 *ccm* als geringste Menge bestimmen lassen. O. Frhr. v. Lupin.

Zur Bestimmung der Acidität von Methanol, die gewöhnlich durch Titration des Produktes mit 0,1 n-Lauge gegen Phenolphthalein ausgeführt und auf Ameisen- oder Essigsäure umgerechnet wird, bemerkt W. M. Nikitin[1]), daß die Acidität vorwiegend auf der Anwesenheit von Kohlensäure beruht. Auf Grund der sowohl mit Rohprodukten, als auch mit reinem Methanol angestellten Versuchen, stellt Nikitin fest, daß die zu untersuchende Probe vor der Titration 30—45 Minuten auf einem kochenden Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt werden muß, wenn man den wirklichen Säuregehalt erhalten will. W. Dehio.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

R. Strohecker.

Untersuchung von Lebensmitteln auf Bleigehalt. Eine schnelle und genaue photometrische Bestimmung geringer Bleimengen unter besonderer Berücksichtigung von Spritzrückständen und Nahrungsmitteln beschreiben B. L. Samuel und H. H. Shockey[2]). Das Verfahren beruht auf der Fällung des Bleis als Sulfid und auf der Messung der Trübung mittels photoelektrischer Zelle. Zunächst wird in üblicher Weise mit Salpeter-Schwefelsäure aufgeschlossen und der Salpetersäureüberschuß durch Wasserdampf vertrieben. Dann wird das Arsen als Chlorid abdestilliert. Eisen wird nach der Arsendestillation mit Ammoniumrhodanid und Äther entfernt. Die verbleibende Lösung wird mit Ammoniak, Kaliumcyanid und Ammoniumcitrat versetzt (zur Entfärbung von Fe$^{\cdot\cdot}$, bezw. zur Verhinderung des Ausfällens von Calcium und Phosphorsäure); nun gibt man im Neßlerrohr Natriumsulfid zu und mißt die entstehende Trübung, bezw. vergleicht mit einer Standardlösung.

H. J. Wichmann, C. W. Murray, M. Harris, P. A. Clifford, J. H. Loughrey und F. A. Vorhes jun.[3]) geben Methoden zur Bleibestimmung in Lebensmitteln an. 1. Blei wird als Bleisulfat isoliert, in Chromat

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **4**, 659 (1935). — [2]) Journ. Ass. Off. Agr. Chem. **17**, 141 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 98 (1934). — [3]) Journ. Ass. Off. Agr. Chem. **17**, 108 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 98 (1934).

übergeführt und dieses jodometrisch erfaßt. Der $PbSO_4$-Niederschlag ist sehr unrein, besonders in Gegenwart von Eisen, Calcium und Kieselsäure. 2. Arsen wird zunächst nach der Bromatmethode bestimmt (mit Hydrazin als Reduktionsmittel), dann wird das Blei als Sulfid gefällt, in Chromat übergeführt und dieses als solches jodometrisch bestimmt. Die Verfasser geben die bei der Fällung einzuhaltenden p_H-Werte an. 3. Die nächste Methode benutzt zur Bleifällung Dithizon in Chloroformlösung. Nach Zerstörung des Dithizons durch Salpetersäure wird das Blei als PbO_2 elektrolytisch niedergeschlagen. (Erfassungsgrenze 1 *mg*). 4. Bei der elektrolytischen Abscheidung von Blei als PbO_2 und anschließender jodometrischer Titration ist Mangan vorher zu entfernen. 5. Eine weitere Methode geht vom Dithizonniederschlag aus, der in ammoniakalischer Lösung colorimetrisch bestimmt wird.

Einen Beitrag zur Bleibestimmung in Fleischkonserven haben N. W. Schirokow und D. S. Mindlina[1]) geliefert. Sie empfehlen folgende Methode:

20 *g* Konserven werden bei schwacher Rotglut verascht. Die hellgraue Asche wird mit 1 *ccm* 10%iger Salzsäure aufgenommen und 2 bis 3 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt. Man verrührt dann mit 3—4 *ccm* heißem Wasser und erhitzt wieder 3—4 Minuten. Die Lösung wird in ein etwa 30 *ccm* fassendes Reagensglas filtriert, der Rückstand wird nochmals mit 3—4 *ccm* heißem Wasser behandelt und das Wasser durch das gleiche Filter dekantiert. Nach Zusatz von 1,5 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung (zur Reduktion von Ferri-Ion) wird verkorkt und 3 Minuten geschüttelt. Man gibt dann 4 *ccm* einer Lösung von 16 *ccm* 10%iger Kalilauge und 1 *ccm* 10%iger KCN-Lösung zu, schüttelt und erhitzt 5 Minuten im siedenden Wasserbad. Man filtriert sofort in ein graduiertes 50 *ccm*-Kölbchen und wäscht dreimal mit je 6 *ccm* einer Lösung von 100 *ccm* 5%iger Kalilauge und 1 *ccm* 10%iger KCN-Lösung durch Abzentrifugieren aus. Dann kühlt man das 50 *ccm*-Kölbchen ab und füllt auf die Marke. 10 *ccm* der Lösung gibt man in ein Reagensrohr, in weitere gleichfarbige Reagensröhren gibt man 0,2, 0,3, 0,4, 0,5 *ccm* Bleistandardlösung (0,16 *g* reines Bleinitrat im Liter, davon werden 25 *ccm* auf 250 *ccm* verdünnt; 1 *ccm* = 0,01 *mg* Blei). Zu den Bleistandardlösungen gibt man ferner 0,5 *ccm* 10%ige Natronlauge und 2 Tropfen gesättigte Ferrocyankaliumlösung. Dann wird auf 10 *ccm* ergänzt und der Farbton zunächst mit demjenigen der Versuchslösung verglichen. Ist diese stärker grün gefärbt, so gibt man weitere Tropfen Ferrocyankaliumlösung zu den Standardlösungen hinzu und bringt alle Gläser auf gleiche Höhe der Flüssigkeitssäulen. In alle Gläser gibt man dann 2—3 Tropfen 10%iger Natriumsulfidlösung, mischt und colorimetriert. In 1 *kg* Konserven sind hiernach noch 0,25 *mg* Pb nachweisbar und 0,5 *mg* Pb quantitativ erfaßbar. R. Strohecker.

Die Beziehungen zwischen Zellmembran und Rohfaser bei pflanzlichen Lebensmitteln behandelt R. Turnau[2]). Aus den mitgeteilten Ver-

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **70**, 245 (1935). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **70**, 129 (1935).

suchen ergibt sich, daß man für praktische Zwecke den Gehalt eines pflanzlichen Lebensmittels an Reinzellmembran mit genügender Annäherung aus seinem Gehalt an Rohfaser durch Multiplikation mit 2 berechnen kann. R. Strohecker.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

H. Brückner. W. Dehio.

Straßenbaustoffe. Die Untersuchungsmethoden für frischen Beton, die im U. S. Bureau of Public Roads angewendet werden, hat kürzlich W. A. Blanchette[1]) beschrieben. Für die Bestimmung des Verhältnisses Zement zu Wasser nach Abtrennung der Zementpaste von den Zuschlägen Sand und Kies bestehen folgende zwei Methoden:

a) Methode der direkten Wägung. Etwa 10 *kg* der frisch zubereiteten Betonprobe werden in einem Sieb von 0,15 *mm* lichter Maschenweite mit einem Wasserstrahl abgespritzt, bis das Wasser klar abläuft. Dadurch findet eine quantitative Trennung von Zement und Zuschlägen statt. Mittels eines Siebes von 2,5—5 *mm* Maschenweite findet daraufhin eine Trennung des Zuschlages in Sand und Kies statt. Beide Fraktionen werden getrocknet und gewogen. Der Zement wird von dem Waschwasser durch Dekantation abgetrennt. Entweder wird der Rückstand bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen oder sein Gewicht wird nach der Pyknometermethode bestimmt, wobei in letzterem Fall jedoch auch eine Bestimmung des spezifischen Gewichts mit erfolgen muß. Der Wassergehalt des frischen Betons wird aus der Differenz berechnet.

b) Methode der Gewichtsbestimmung in Luft und Wasser. Zunächst wird die gesamte Probe in Luft und unter Wasser gewogen; daraufhin wird der Zementgehalt auf einem Sieb von 0,15 *mm* lichter Maschenweite ausgewaschen und der Zuschlag in Sand und Kies unterteilt, deren Gewicht und spezifisches Gewicht ebenfalls nach der hydrostatischen Methode ermittelt werden. Als Differenz erhält man das Gewicht sowie das spezifische Gewicht des eigentlichen Zements.

Beide Methoden sind mit den Fehlern der willkürlichen Festlegung bestimmter Maschenweiten behaftet. Falls die Zuschläge in ungemischtem Zustand vorliegen, können die Fehler jedoch durch Probesiebungen ausgeglichen werden. Die Versuchswerte können ferner durch Bestimmung des an Sand und Kies adsorbierten Wassers korrigiert werden.

Die von dem Dänischen staatlichen Laboratorium für Straßenbau angewendeten Methoden zur Untersuchung von Bitumenemulsionen hat A. Riis[2]) zusammengestellt. Es sei auf die Originalarbeit verwiesen. H. Brückner.

Schlammuntersuchung. Für die Schnellbestimmung der Schwebestoffe im Belebtschlamm hat L. R. Setter[3]) die Ver-

[1]) Concrete 1935. — [2]) Wrld. Petrol. Congr. 1933, Proc. 2, 630 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 2780 (1934). — [3]) Sewage Works Journ. **7**, 23 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 97 (1935).

wendung der Zentrifugenmethode empfohlen. Das Sediment aus Abwasserproben mit einem Schwebstoffgehalt von 100—400 *mg/l* enthält nach 10 Minuten langem Zentrifugieren bei 2600 Umdr./min etwa 88,6% Wasser, mit einem Schwebstoffgehalt von 1000—7000 *mg/l* 94—95% Wasser. Diese Werte stimmen somit mit den nach der üblichen Methode im Goochtiegel erhaltenen um $\pm 5{,}5\%$ überein, und die Zentrifugenmethode erscheint für die Betriebskontrolle geeignet. H. Brückner.

Zur Bestimmung der assimilierbaren Phosphorsäure in Präzipitaten hat A. P. Kofmann[1]) die deutsche Standardmethode etwas abgeändert. Während nach der Standardmethode die Substanz mit Petermannscher Lösung 3 Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt wird, erhitzt Kofmann während 53 Minuten auf 60°. W. Dehio.

Feste Brennstoffe. Die Bedeutung der Genauigkeit der Heizwertbestimmung bei Abnahmeversuchen an Dampferzeugern hat kürzlich W. Marcard[2]) erörtert. Es wird darauf hingesiesen, daß die größten Fehlermöglichkeiten bei der Heizwertbestimmung des Brennstoffs auftreten. Von einem Ausschuß des Vereins Deutscher Ingenieure (V. D. I.), der mit der Aufstellung von Regeln für Abnahmeversuche an Dampferzeugern betraut war, sind nunmehr Anleitungen für die Durchführung der Heizwertbestimmungen ausgearbeitet worden. Ferner sind Richtlinien[3]) aufgestellt worden, nach denen vom V. D. I. die Zulassung von Heizwertlaboratorien zum Zwecke der Abnahmeversuche bei Dampfkesseln ausgesprochen werden soll. (Ein entsprechender Ausschuß, in dem neben dem V. D. I. auch der Verein Deutscher Chemiker vertreten ist, hat seine Arbeiten bereits aufgenommen.)

Eine Versuchsanordnung[4]) zur Bestimmung des Verhaltens von Kohlen bei der Erweichung und Koksbildung haben K. Bunte, H. Brückner und W. Ludewig[5]) vor einiger Zeit angegeben. Für das Schmelzverhalten einer Kohle sind folgende Temperaturen als Festpunkte besonders kennzeichnend: 1. der Erweichungsbeginn, 2. die höchste Plastizität, 3. der Halbkokspunkt, 4. der Kokspunkt.

In Verbindung damit ist es wichtig, die während der Koksbildung stattfindende Entgasung sowie ein etwaiges Blähen der Kohle zu beobachten. Die Verfasser haben daher eine Einrichtung für die gemeinsame Bestimmung des Erweichungsverhaltens, des Blähgrades sowie des volumetrischen und gravimetrischen Entgasungsverlaufes ausgearbeitet, die es gestattet, in einem einzigen Versuchsgang diese sämtlichen Vorgänge gleichzeitig messend zu verfolgen.

Die Versuchsanordnung (Abb. 16, S. 74) besteht in ihrem wesentlichen Teil aus einem Rotgußblock von 30 *cm* Länge und 12,5 *cm* Durchmesser, der vier um 90° gegeneinander versetzte Bohrungen von je 24 *mm* Durchmesser und weiterhin eine engere Bohrung in der Blockmitte für die

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **4**, 705 (1935). — [2]) Ztschrft. Ver. Deutsch. Ing. **79**, 677 (1935). — [3]) Diese Richtlinien können von der Geschäftsstelle des Vereins Deutscher Ingenieure, Berlin NW 7, bezogen werden; vergl. ferner Chem. Fabrik **8**, 339 (1935). — [4]) Hersteller: Fa. W. Feddeler, Essen, Wächtlerstr. 39. — [5]) Glückauf **69**, 765 (1933).

Aufnahme eines Temperaturmeßgerätes enthält. Die Heizung des stehend angeordneten Blockofens erfolgt nach Auflage einer Glimmerschicht durch Chromnickeldrahtheizung, wobei die hohe Wärmeleitfähigkeit des Rotgusses in Verbindung mit einer guten Isolierung des Blockes gegen Wärmeabgabe nach außen eine vorzügliche Temperaturverteilung im gesamten Block gewährleistet. Die Temperaturmessung erfolgt in der mittleren Bohrung mit Hilfe eines Platin-Platinrhodium-Thermoelementes, die Anheizgeschwindigkeit des Blockofens bis 280° mit 10°/Min., darauf mit 1°/Min. oder 3°/Min.

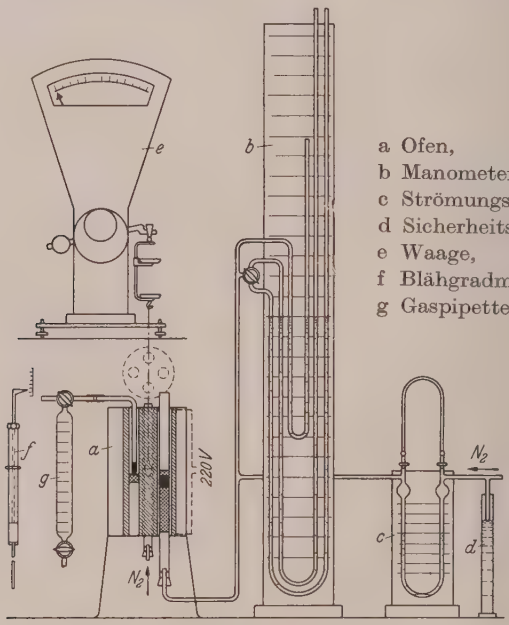


Abb. 16.

Bestimmung des Erweichungsverhaltens. Für diese Bestimmung wird in einem Quarzrohr von 16 *mm* Innendurchmesser und 1 *mm* Wandstärke auf eine Kupferspirale von 10 *cm* Länge Kohle der Körnung 0,5—1 *mm* eingefüllt (etwa 10 *g*), deren Höhe nach kräftigem Zusammenschütteln, das sich am leichtesten durch seitliches Anschlagen an das Rohr mit einem Holzstück erzielen läßt, genau 5 *cm* betragen soll. Darauf wird eine weitere Kupferspirale von 2 *cm* Länge locker aufgesetzt. Zwecks Bestimmung der Änderung der Gasdurchlässigkeit und damit des Erweichungsverhaltens leitet man durch das Rohr einen Stickstoffstrom von 50 *ccm*/Min., dessen Einstellung mit Hilfe eines Strömungsmessers und eines Hoferschen Feinreglungsventils mühelos erfolgen kann. Für die Messung des Durchgangswiderstandes werden in die Gaszuleitung drei Manometer eingeschaltet, die mit Wasser, Acetylentetrabromid und

Quecksilber gefüllt sind (D 1, 3 und 13,6) und bei verschiedenen Durchgangswiderständen wahlweise verwendet werden können; ferner ist in die Gaszuleitung ein mit Quecksilber gefülltes Sicherheitsventil für einen Höchstdruck von 3000 *cm* WS eingeschaltet.

Bestimmung des Blähgrades. Für die Bestimmung des Blähgrades werden 5 *g* feingepulverte Kohle in ein Stahlrohr von 300 *mm* Länge, 12 *mm* innerem Durchmesser und 2 *mm* Wandstärke eingefüllt, das am unteren Ende einen Ausdrückstempel enthält und dessen Einsatzhöhe im Ofen durch einen Führungsring festgelegt ist. Auf die Kohle wird ein Stempel von nur 20 *g* Gewicht lose aufgelegt, den eine aufgesetzte Kappe führt. Die Messung des Blähgrades erfolgt durch Beobachtung der Höhenverschiebung des aufgelegten Stempels in *mm*.

Volumetrische Bestimmung des Entgasungsverlaufs. Die volumetrische Bestimmung des Entgasungsverlaufs erfolgt durch Entgasung von 3 *g* der Kohlenprobe in einem rechtwinklig gebogenen Entgasungsrohr von 10 *cm* Innendurchmesser sowie 1 *mm* Wandstärke und Auffangen des entwickelten Gases in einer 300 *ccm* fassenden Meßbürette.

Gravimetrische Bestimmung des Entgasungsverlaufs. Die gewichtsmäßige Bestimmung des Entgasungsverlaufs erfolgt nach dem von B. Hofmeister[1]) vorgeschlagenen Grundsatz, jedoch mit wesentlichen Abänderungen. Durch Umgestaltung einer selbsttätigen Waage (Weka 1) der Vereinigten Göttinger Werkstätten gelang es, das mühselige, mehrere Stunden dauernde Auswechseln der Gewichte für die Bestimmung der Gewichtsabnahme zu vermeiden.

In einen Platintiegel, der an einem 0,1 *mm* dicken Platindraht etwa 40 *cm* unter der Waage aufgehängt ist, wird 1 *g* der Kohlenprobe eingebracht. Der Tiegel hängt in der Mitte eines im Blockofen befindlichen Quarzrohres und wird somit mit der Temperatursteigerung des Ofens gleichmäßig erhitzt. Zwecks Abführung der dampfförmig abgespaltenen Zersetzungserzeugnisse leitet man einen schwachen Stickstoffstrom von unten durch das dort mit einem Gummistopfen abgeschlossene Rohr.

Die Waage enthält eine auf 2 *mg* unterteilte Skala für einen Gesamtmeßbereich von 500 *mg*, so daß der Entgasungsvorgang auf 1 *mg* entsprechend 0,1% der Einwage genau bestimmt werden kann. Zu Beginn des Versuchs wird die Waage durch entsprechende Belastung auf einen Ausschlag von etwa 300 *mg* eingestellt, daher kann eine Gewichtsabnahme der Kohlenprobe bis zu 30% stattfinden, ohne daß ein Gewichtsausgleich erforderlich ist.

Durch Differenzbildung zwischen gravimetrischem und volumetrischem Entgasungsverlauf — unter Annahme eines spezifischen Gewichtes des Schwelgases von 1 — erhält man mit genügender Annäherung ein Bild von dem Verlauf der Abspaltung flüssiger Zersetzungsprodukte (Wasser + Teer).

Der erhebliche Vorteil der neuen Versuchseinrichtung besteht in einer zweckmäßigen Ausgestaltung der einzelnen Bestimmungsverfahren,

[1]) Brennstoffchemie **13**, 184 (1932).

die nur eine Überwachung und Aufzeichnung der festgestellten Werte erfordern. Durch diese Vereinfachung ist es möglich, in einem Arbeitsgang gleichzeitig sämtliche für die Beurteilung des Koksbildungsvorganges erforderlichen Meßergebnisse zu erhalten, ohne daß der Beobachter infolge zu starker Beanspruchung den Überblick über die gesamte Versuchsanordnung verliert.

Die Kennzeichnung der Plastizitätsentwicklung erfolgt zweckmäßig entsprechend einem Vorschlag von T. E. Layng und W. S. Hathorne[1]) und T. E. Layng und A. W. Coffman[2]) durch Aufstellung der $\frac{dp}{dt}$-Kurven, d. h. der Zunahme der Plastizität je Zeiteinheit. Diese kann ferner über den Halbkoksbereich ausgedehnt werden, wodurch man genaueren Einblick in den Verlauf der Koksbildung gewinnt.

An Hand von Schaubildern und Zahlentafeln wird schließlich für verschiedene, jedesmal die betreffende Kohlenart kennzeichnende Kohlen deren Verkokungsverhalten besprochen.

Untersuchungen über die Messung der Plastizität von Backkohlen im Erweichungszustand haben kürzlich J. H. Lum und H. A. Curtis[3]) veröffentlicht. Bei der Bestimmung der Plastizität nach der Methode von Foxwell oder einer dieser ähnlichen Methode[4]) durch Aufnahme des Temperatur-Druck-Diagramms sind die Versuchsbedingungen sehr sorgfältig einzuhalten, um zu reproduzierbaren Ergebnissen zu gelangen. Nach dem Vorschlag der Verfasser soll die Geschwindigkeit des durch die Kohle durchgeleiteten sauerstoffreien Stickstoffs je *qcm* Querschnitt des Versuchsrohres 6 *ccm*/Min., die Heizgeschwindigkeit bis zum Beginn des Erweichens 10—20°/Min., während des plastischen Zustandes 2°/Min., die Höhe der Kohlenfüllung 2,5 *cm* und die Korngröße der Kohle 0,5—2 *mm* betragen. Bei Einhaltung dieser Bedingungen zeigen die Einzelwerte für den Erweichungsbeginn und die Temperatur des höchsten Widerstandes sehr gute Übereinstimmung, nur die Absolutwerte der Widerstandshöhe sind nicht reproduzierbar. Der Verlauf des Druckanstieges ist daher ein Charakteristikum für die einzelnen Kohlen. Mittels eines weiteren Gerätes, hinsichtlich dessen Bau und Betriebsweise auf die Originalarbeit verwiesen werden muß, wurde ferner festgestellt, daß im sogenannten Halbkokspunkt, d. h. der Temperatur des höchsten Widerstandes, die erweichte Kohle noch plastische Eigenschaften aufweist.

Ausgasungsergebnisse bei der Verkokung südafrikanischer Steinkohlen aus Natal in Glover-West-Vertikalretorten hat T. R. Theron[5]) mitgeteilt.

Für die Bestimmung von Rauchgasmengen und deren Wärmeinhalten aus festen Brennstoffen hat E. Abolin[6]) Be-

[1]) Ind. Eng. Chem. **17**, 165 (1925); vergl. diese Ztschrft. **91**, 146 (1933). H. Löhr, Dissertation, Karlsruhe 1933. — [2]) Ind. Eng. Chem. **19**, 924 (1927). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 327 (1935). — [4]) Vergl. K. Bunte, H. Brückner und W. Ludewig, a. a. O. — [5]) Journ. South African Chem. Inst. **17**, 13 (1934). — [6]) Wärme **58**, 400 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 1115 (1935).

rechnungsformeln und graphische Schaubilder unter Verwendung von je 1000 kcal als Bezugsgrundlage angegeben. Einzelheiten müssen in der Originalarbeit nachgelesen werden.

Über Untersuchungen des Einflusses der Oxydationsstufe des Eisens in Brennstoffaschen bei der Bestimmung ihres Schmelzpunktes hat W. T. Reid[1]) berichtet. Zur Anwendung gelangte dabei folgende Methode: Die Ascheprobe wird in einem elektrischen Ofen in einem Tiegel von 18 *mm* Durchmesser eingeschmolzen; durch Bestimmung des Kraftaufwandes, der für das Durchrühren der Asche mit einem Platindraht notwendig ist, werden der Schmelzpunkt und die Viscosität der Asche festgestellt. Bei Anwendung verschiedener (reduzierend und oxydierend wirkender) Atmosphären wurde infolge der Verschiedenartigkeit des Oxydationsgrades des in der Schlacke enthaltenen Eisens das Schmelzverhalten ziemlich weitgehend beeinflußt. Einzelheiten hierüber in der Originalarbeit.

Für die Schnellbestimmung der Zündtemperatur fester Brennstoffe hat J. Roberts[2]) folgende Arbeitsweise empfohlen. Das dafür benötigte Gerät besteht aus einem cylindrischen Schamotteofen, in dem die Flamme eines Bunsenbrenners gegen eine hochfeuerfeste Platte prallt. Auf diese wird ein Tiegel von 15,5 *cm* Höhe und 11,4 *cm* oberem Durchmesser gestellt, in den man wiederum bis nahe an den Boden ein Rohr aus Supremaxglas von 5 *cm* Durchmesser und 30 *cm* Höhe einsetzt.

Für die Durchführung der Zündpunktsbestimmung werden auf den Boden des Tiegels etwa 15 *g* des pulverisierten Brennstoffs eingefüllt, bis auf den Boden des Tiegels wird ein Thermometer bis 650° Meßbereich eingehängt, wobei jedoch eine Berührung der Thermometerkugel mit der Kohle vermieden werden muß. Das eingesetzte Glasrohr bewirkt einen kräftigen Schornsteinzug und eine fortwährende Umspülung der Probe mit frischer Luft. Nach dem Anheizen wird die Brennstoffprobe beobachtet, beim ersten Aufglimmen eines einzelnen Teilchens wird die Glimmtemperatur, etwa 30 Sekunden später bei der Zündung mehrerer Teilchen die Zündtemperatur und schließlich nach vollständiger Zündung der Brennpunkt am Thermometer abgelesen. Die beobachteten Werte sollen bei Belegversuchen bis auf wenige Grade Abweichung wiedererhalten werden. Glimmtemperatur und Zündtemperatur liegen bei den einzelnen Brennstoffen jeweils 15—25°, Zündtemperatur und Brenntemperatur etwa 60—100° voneinander entfernt. H. Brückner.

Über die Bestimmung des Diphenylamingehaltes in rauchlosen Pulvern hat St. G. Cook[3]) eine ausführliche Arbeit veröffentlicht. Als geeignet hierfür haben sich erwiesen die Nitriermethode, das Soda-Destillations-Verfahren, die Extraktions- und die volumetrische Methode, für die jeweils genaue Ausführungsvorschriften angegeben werden. Es muß auf die Originalarbeit verwiesen werden. H. Brückner.

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 335 (1935). — [2]) Gas Journal (London) **213**, Nr. 3795, 372 (1936). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 250 (1935).

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

R. Fresenius. W. Dehio.

Literatur. W. Paul, Kurze Anleitung zur Maßanalyse für Studierende der Pharmazie und Apotheker. 121 Seiten. Verlag von Richard Schoetz, Berlin 1936. Preis kart. RM 1.40.

Das auf Wunsch von R. Dietzel geschriebene Büchlein bringt die für Studierende der Pharmazie wichtigen maßanalytischen Aufgaben, wie sie heute an den Universitäten München und Erlangen im maßanalytischen Praktikum behandelt werden. Nach einer kurzen Einleitung, die dem Leser die notwendigste Kenntnis der Behandlung der Maßgefässe, der Begriffe Normallösung und Faktor und der Indikatoren vermittelt, werden in sachgemäßer Weise zunächst Acidimetrie und Alkalimetrie behandelt. Es folgen die Alkaloidbestimmungen, oxydimetrische Methoden (Jodometrie, Permanganometrie, Cerimetrie) und Fällungsanalysen. Den Schluß bilden Ausführungen über die Bestimmung des ätherischen Öls in Drogen und die Untersuchung der ätherischen Öle selbst. In der Auswahl des Stoffs und in den Ausführungen tritt dem Leser immer wieder die reiche Unterrichtserfahrung entgegen, die in dem Büchlein niedergelegt ist. Daß dieses seinen Zweck erfüllen wird, steht außer Zweifel. R. Fresenius.

Mit der Bestimmung des Jod- und Kaliumjodidgehaltes in Jodtinktur sowie mit der systematischen Analyse der Tinktur befaßt sich eine Arbeit von W. Awe[1]), in welcher der Verfasser auch die berechtigte Forderung einer Neugestaltung des Artikels „Tinctura Jodi" für das Deutsche Arzneibuch aufstellt. Die Bestimmung des Jod- und Kaliumjodidgehalts läßt sich nach dem neuen Verfahren in kurzer Zeit durchführen. Awe benutzt dazu die von E. Beckmann[2]) zur Trennung von Jod- und Jodwasserstoffsäure angewendete Ausschüttelung mit Chloroform. Durch diese Ausschüttelung wird erreicht, daß bei der Kaliumjodidbestimmung nur das in Form von Jod-Ionen vorhandene Jod bestimmt wird. Auch die Einführung der Bestimmung der Alkoholzahl und des Säuregrades zur Ermittelung der freien Jodwasserstoffsäure wären gerade bei diesem Artikel sehr zu begrüßen.

Die Vorschläge Awes zur Ausführung der Bestimmungen befassen sich:

a) mit den Identitätsreaktionen: Prüfung des Verdunstungsrückstandes auf Chloride, Bromide und Kalium und der Tinktur selbst auf Cyanide;

b) mit der Bestimmung der Alkoholzahl nach der Methode von K. Feist und F. Klatt[3]), wonach 10 *g* der Tinktur mit 10 *g* Wasser und 1 *g* Ferrum pulv. gemischt und davon 13 *ccm* abdestilliert werden. Weiter wird nach den „Allgemeinen Bestimmungen" verfahren

---

[1]) Die Deutsche Apotheke **3**, 88 (1934). — [2]) Ann. der Chem. **367**, 289 (1909). — [3]) Pharm. Ztg. **75**, 424 (1930).

und das Destillat auf Methylalkohol, Aceton und Isopropylalkohol geprüft. Die Alkoholzahl soll nicht unter 10,1 liegen.

c) Zur Bestimmung des Säuregrades werden 10 *ccm* der Tinktur mit 3 *g* Natriumthiosulfatlösung (1 + 1) entfärbt und gegen Phenolphthalein mit 0,1 n-Lauge titriert, wobei man höchstens 0,8—1,0 *ccm* 0,1 n-Lauge verbrauchen soll.

d) Zur Bestimmung von Jod und Kaliumjodid mischt man 1,0 *g* der Jodtinktur mit 10 *ccm* Wasser und Chloroform, gibt es in einen Scheidetrichter und spült das Gefäß dreimal mit je 5 *ccm* Wasser und Chloroform nach. Dann schüttelt man 5 Min. lang, läßt die Schichten sich trennen, gibt die Chloroformschicht in einen Jodzahlkolben, setzt 5 *ccm* Chloroform der wäßrigen Lösung im Scheidetrichter zu und gibt dieselben, ohne vorheriges Durchschütteln, ebenfalls in den Jodzahlkolben. Dann schüttelt man die wäßerige Lösung zwei- bis dreimal mit je 10 *ccm* Chloroform aus, die man ebenfalls zu der Chloroformlösung zufließen läßt, und titriert diese darauf ohne Indikator mit 0,1 n-Thiosulfatlösung bis zur Entfärbung, wobei für je 1 *g* Jodtinktur 5,45 bis 5,6 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung verbraucht werden sollen. (1 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung = 0,012692 *g* Jod.)

Die farblose, wäßrige Flüssigkeit läßt man ebenfalls in einen Jodzahlkolben abfließen, spült je viermal mit 10 *ccm* Wasser nach, verdünnt auf 100 bis 120 *ccm* und löst darin 3 *g* Natriumacetat. Hierauf gibt man 5 *ccm* gesättigtes Bromwasser zu, läßt es 10 Minuten einwirken und entfernt danach das überschüssige Brom durch tropfenweise Zugabe von 2 *ccm* Ameisensäure. Nach Beendigung der Gasentwicklung säuert man mit 10 *ccm* verdünnter Schwefelsäure an, setzt 1 *g* Kaliumjodid zu, läßt 10 Minuten stehen und titriert mit 0,1 n-Thiosulfatlösung bis zur Farblosigkeit. Da 1,0 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung = 0,16602 *g* KJ entspricht, müssen zur Titration 10,5 bis 11,2 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung verbraucht werden, sodaß nach Division durch 6 auf 1 *g* Tinktur 1,75 bis 1,87 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung entfallen, was einem Gehalt von 2,9 bis 3,1 % KJ entsprechen würde. W. Dehio.

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

R. Fresenius. H. Brückner.

Literatur. K. Hinsberg, Medizinisch-chemische Bestimmungsmethoden. II. Teil. Eine Auswahl von Methoden für das klinische Untersuchungslaboratorium. 186 Seiten. Verlag von Julius Springer, Berlin 1936. Preis brosch. RM 8.70.

Dem ersten Teil der medizinisch-chemischen Bestimmungsmethoden[1]), der eine Darstellung der allgemein gebräuchlichen und der wichtigsten quantitativen Methoden gibt, ist der zweite Teil nach Jahresfrist gefolgt. Er enthält die für das klinische Laboratorium geeigneten Methoden und ergänzt den ersten Teil, der speziell als Anleitung

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **102**, 70 (1935).

für Studierende der Medizin und für Laboranten gedacht ist. Gerade dieser zweite Teil dürfte für weitere Kreise von Interesse sein. Jeder, der einen zuverlässigen Leitfaden für klinische Untersuchungen braucht, findet ihn in dem vorliegenden Büchlein. Eigentlich sollten alle Chemiker, die analytisches Interesse haben, es einmal zur Hand nehmen und sich so einen Überblick über dieses spezielle Gebiet verschaffen. Sie lernen bestimmt vieles dabei und finden mancherlei Anregung. Hervorheben muß man die geschickte Auswahl des Stoffes, die übersichtliche Anordnung und die knappe, klare Beschreibung der einzelnen Methoden und Apparate. R. Fresenius.

Für den Aufschluß biologischer Materialien zum Zweck der Phosphorbestimmung hat H. W. Gerritz[1]) die Anwendung der folgenden Schnellmethode empfohlen.

Für den Aufschluß werden 25—50 *ccm* Harn in einem 500 *ccm*-Kjeldahlkolben mit 5—10 *ccm* konz. Schwefelsäure so lange erhitzt, bis keine weißen Dämpfe mehr entwickelt werden. Daraufhin gibt man 1 *ccm* 70%ige Überchlorsäure zu und erhitzt weiter zum Sieden, worauf die Lösung im Verlauf von 5 Minuten wasserklar werden soll, anderenfalls fügt man weitere 0,5 *ccm* Überchlorsäure zu. Nach dem Abkühlen verdünnt man die Lösung mit Wasser, füllt auf ein bestimmtes Volumen auf und bestimmt den Phosphorgehalt volumetrisch oder colorimetrisch. Wenn die bei dem Schwefelsäureaufschluß entwickelten Dämpfe stören, können sie durch Zugabe von 10—15 *ccm* konz. Salpetersäure zerstört werden. Die Dauer eines Aufschlusses beträgt nur 15—25 Minuten gegenüber etwa 2 Stunden bei der alleinigen Anwendung von Schwefel- und Salpetersäure. Beleganalysen ergaben Übereinstimmung bis auf 0,0001%.

Für den Aufschluß von Futtermitteln, Früchten usw. übergießt man 1—4 *g* der Probe in einem 500 *ccm*-Kjeldahlkolben mit 15 *ccm* konz. Schwefelsäure und dann mit 15—20 *ccm* konz. Salpetersäure. Das Ganze wird unter häufigem Umschwenken langsam erhitzt, und zwar so lange, bis keine weißen Dämpfe mehr entweichen. Die nachfolgende Zugabe von Überchlorsäure erfolgt wie oben angegeben. Die Dauer eines Aufschlusses beträgt auch in diesem Fall nur 15—25 Minuten. H. Brückner.

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 7, 116 (1935).

Die Bestimmung des Kohlensäuredruckes in kleinen Mengen von kohlensäurehaltigen Flüssigkeiten.

Von

Y. Kauko und V. Mantere.

Aus dem propädeutisch-chemischen Institut der Universität zu Helsinki.

[Eingegangen am 23. Juli 1936.]

Aino Pekkarinen[1]) hat in dem hiesigen Laboratorium eine Methode zur Bestimmung des Kohlensäuredruckes in den natürlichen Wässern ausgearbeitet, die darauf beruht, daß man eine gegebene Luftmenge wiederholt durch Quellwasser leitet bis zur Einstellung des Gleichgewichtes. Es wird hier das Gleichgewicht zwischen einer Luftmenge und einer praktisch genommen unbegrenzten Wassermenge hervorgerufen. Wenn es sich aber, wie bei der Bestimmung des CO_2-Druckes des Blutes, um kleine Flüssigkeitsmengen handelt, so muß eine sehr kleine Luftmenge genommen werden. So hat A. Krogh[2]) gearbeitet, indem er eine Luftblase mit dem Blut in Berührung brachte und den Kohlensäuregehalt des Bläschens bestimmte. Die Ermittlung des Kohlensäuredruckes in der außerordentlich kleinen Luftmenge kann nur sehr ungenau ausgeführt werden.

Die Bestimmung des Kohlensäuredruckes in der Luft geschieht nach Y. Kauko[3]) dadurch, daß die zu untersuchende Luft durch eine bekannte Bicarbonatlösung geleitet und dann die Säurestufe dieser Lösung und daraus der Kohlensäuregehalt der Luft ermittelt wird. Wenn die zu untersuchende Luftmenge klein ist, so muß mit entsprechend kleiner Lösungsmenge gearbeitet werden. Es läßt sich aber nun gut denken, daß die kleine Menge der bekannten Bicarbonatlösung dicht an dem zu untersuchenden Blut steht, und daß diese, durch Vermittlung der dazwischen liegenden Luftschicht, den Kohlensäuredruck des Blutes annimmt. Wenn der CO_2-Druck der Bicarbonatlösung bestimmt wird, so haben wir den Kohlensäuredruck des Blutes ermittelt.

Da die Einstellung des Gleichgewichtes bei diesem Verfahren sehr langsam vor sich gehen würde, haben wir den Vorgang dadurch beschleunigt, daß wir die kleine vorhandene Luftmenge fortwährend von

[1]) Suomen Kemistilehti 8, 34 (1935). — [2]) Zitiert nach Alois Lode, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. IV, Teil II. Hygiene H. 2 (1929). — [3]) Angew. Chem. **47**, 164 (1934); vergl. diese Ztschrft. **101**, 421 (1935). — Y. Kauko und J. Carlberg, diese Ztschrft. **102**, 393 (1935).

der einen Lösung zu der anderen und dann durch die beiden Lösungen umlaufen ließen. Dabei haben wir feststellen können, daß sich das Gleichgewicht zwischen der bekannten Bicarbonatlösung und der zu untersuchenden Lösung in einigen Minuten herstellt. Bei der Einstellung des Gleichgewichtes vermindert sich allerdings der Kohlensäuregehalt und auch der Kohlensäuredruck der zu untersuchenden Lösung. Aus diesem Grund muß man das Gleichgewicht wiederholt mit frischen Blutmengen

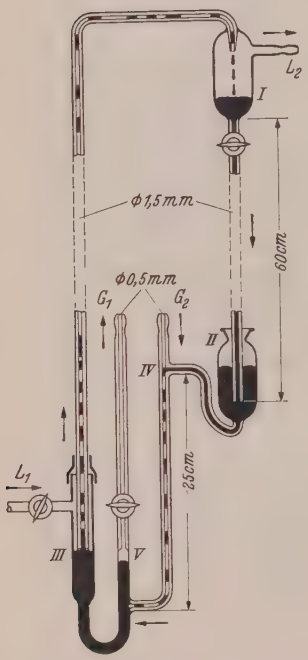


Abb. 17.

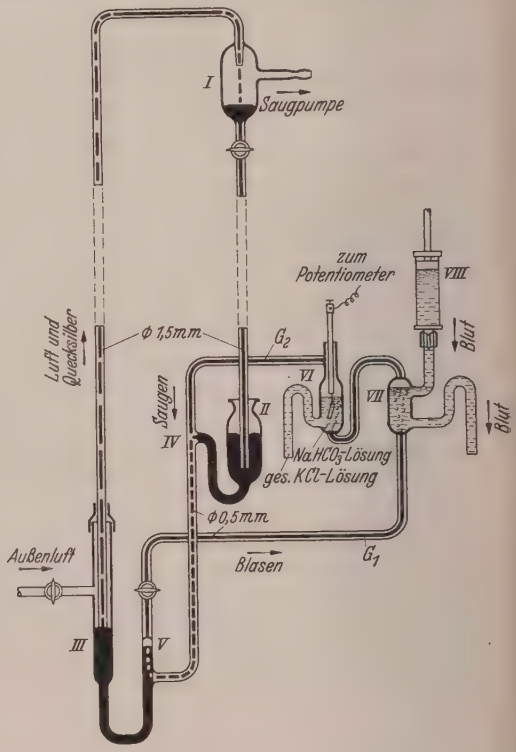


Abb. 18.

herstellen, bis die Bicarbonatlösung den tatsächlichen, ursprünglichen CO_2-Druck der zu untersuchenden Lösung annimmt.

Die Zirkulation der Luft wird durch die in der Abb. 17 abgebildete Quecksilberluftpumpe hervorgerufen. Die Wasserstrahlluftpumpe wird in L_2 angesetzt; durch L_1 wird ein Luftstrom gesaugt. Der entstandene Luftstrom hebt aus III Quecksilber in das Gefäß I, aus dem das Quecksilber durch II und IV zurück in das Gefäß III fließt. Der fortwährend laufende Quecksilberstrom saugt aus G_2 Gas mit und preßt es durch G_1 hinaus.

Da die Apparatur sich ohne sehr große Schwierigkeiten so bauen läßt, daß die Bicarbonatlösung 0,2 *ccm* und der Luftstrom 0,5—1 *ccm* beträgt, so berechnet sich, daß die Bicarbonatlösung den Kohlensäuredruck der zu untersuchenden Lösung annimmt, wenn wir über 5 *ccm* der zu untersuchenden Lösung, die nach und nach in Anteilen von 1 *ccm* mit der Bicarbonatlösung in Wechselwirkung gebracht werden, verfügen.

Wir haben dann einen Vorversuch mit der Anordnung Abb. 18 (S. 82) ausgeführt. Es wurde in das Gefäß VII 1 *ccm* der zu untersuchenden Lösung (eine Bicarbonatlösung, die mit einer bekannten CO_2-Mischung gesättigt war) eingelassen, die Umlaufspumpe in G_1 und G_2 angeschaltet und das Potential der Elektrode VI verfolgt. In ein paar Minuten hatte sich das Gleichgewicht eingestellt. Die Lösung wurde nun herausgelassen, frische Lösung in das Gefäß eingelassen und das Verfahren wiederholt. Man hat tatsächlich feststellen können, daß nach 10maligem Wiederholen des Verfahrens die Sättigung nahezu erreicht wurde. In unserem Versuche waren die Voluma der Bicarbonatlösung und des Gases viel zu groß, daher die langsame Einstellung des endgültigen CO_2-Druckes.

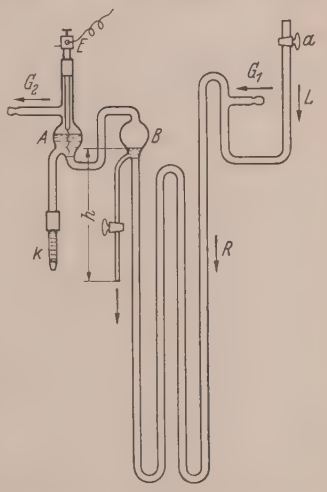


Abb. 19.

Nachdem nun die Anwendbarkeit des Prinzips der von uns vorgeschlagenen Methode zur Bestimmung des CO_2-Druckes der kohlensäurehaltigen Flüssigkeiten festgestellt worden war, haben wir noch eine praktischere Anordnung (Abb. 19) zur Ausführung dieses Versuches entwickelt.

In einer Arbeit von Y. Kauko[1]) findet die Herstellung des Gleichgewichts zwischen der Gasphase, die Kohlensäure enthält, und einer Bicarbonatlösung derart statt, daß die beiden langsam durch eine lange Capillare geleitet werden. So haben wir die zu untersuchende Lösung durch a und weiter durch die Capillare R in das Gefäß B und zum Schluß hinausgeleitet. Durch G_1 wurde mit Hilfe der Umlaufpumpe (Abb. 17, S. 82) gleichzeitig Luft hindurchgepreßt, deren CO_2-Gehalt sich unterwegs in der Capillare mit demjenigen der zu untersuchenden Lösung ins Gleichgewicht setzte und sich weiter der Elektrodenlösung in A übertrug.

Wir haben als Versuchslösung eine 0,003 m-Natriumbicarbonatlösung angewendet, die mit Luft, die 1% Kohlensäure enthielt, gesättigt worden war. Als Elektrodenflüssigkeit benutzten wir 0,5 *ccm* derselben

[1]) Angew. Chem. **48**, 539 (1935); vergl. diese Ztschrft. **102**, 404 (1935).

Bicarbonatlösung, deren Potential gegen eine Kalomelelektrode gemessen wurde. Die Kette zeigte ein Potential von 41,6 Millivolt, wenn jene Kohlensäuremischung, mit welcher die zu untersuchende Lösung gesättigt war, durch die Elektrode geleitet wurde.

Es wurde nun die zu untersuchende Lösung mit einer Geschwindigkeit von 9 *ccm*/Stunden durchgeleitet und die Umlaufpumpe, die an G_1 und G_2 angeschlossen war, in Tätigkeit gesetzt. Das Potential wurde alle 2 Minuten gemessen, die Meßergebnisse sind in Abb. 20 graphisch wiedergegeben.

Der regelmäßige Verlauf der Kurve ist stellenweise dadurch gestört worden, daß die Geschwindigkeit der Flüssigkeit nicht immer konstant blieb. Der Endwert des Potentials (41 Millivolt) wird in 2 Stunden

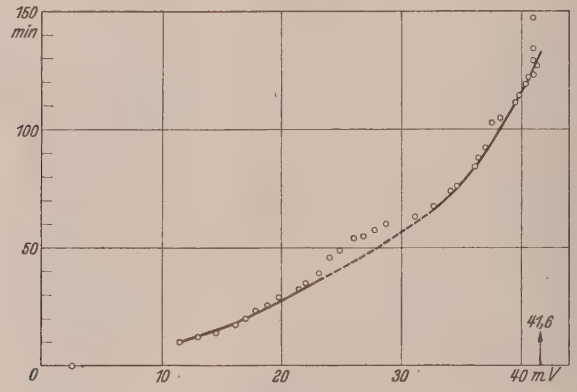


Abb. 20.

erreicht. Dieser Wert hätte 41,6 Millivolt sein müssen, durch ungünstigen Bau der Apparatur herrschte aber in B (Abb. 19, S. 83) ein Unterdruck, entsprechend der Flüssigkeitssäule h; dadurch erklärt sich zum Teil der niedrigere Wert. Der Unterschied ist immerhin so klein, daß er bei den meisten Versuchen im Rahmen des Versuchsfehlers bleibt. Wenn man das Potential der Kette mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,5 Millivolt ermittelt, so wird der Kohlensäuredruck der Lösung mit einer Genauigkeit von $\pm$ 2,3% bestimmt.

Die Einstellung des endgültigen Potentials hat immerhin 2 Stunden Zeit und 18 *ccm* der Lösung in Anspruch genommen. Für viele Zwecke ist diese Zeit zu lang und der Flüssigkeitsverbrauch zu hoch. In unserem Fall ist aber der Luft- und Elektrodenraum unnötigerweise zu groß (3,5 *ccm*) ausgefallen; diesen Raum kann man im Notfall auf 0,5 *ccm* verringern, und so kommt man wohl auch mit einer Zeit von ½ Stunde und mit 5 *ccm* Flüssigkeit aus.

Es soll noch darauf aufmerksam gemacht werden, daß bei genauen Messungen bei einer konstanten, bekannten Temperatur gearbeitet werden muß.

Wir sind zu diesen Versuchen durch die Anregung von Dozent Dr. med. Räihä gekommen, der sich dieser Methode bei seinen Untersuchungen über den Kohlensäuredruck des Blutes bedienen will.

Zur Kenntnis der inneren Adsorption in Salzkrystallen V.

Von

D. Balarew.

[Eingegangen am 27. Juli 1936.]

In wiefern kann man durch Umkrystallisieren ein Salzkrystallsystem mit stöchiometrischer Zusammensetzung darstellen?

Bearbeitet mit N. Kolarow.

In den Lehrbüchern für analytische Chemie, in den Arbeitsmethoden der anorganischen, organischen und präparativen Chemie, bei der Kontrolle der quantitativen analytischen Methoden, bei allen Bestimmungen des Atomgewichts auf analytischem Wege usw. nimmt man heute an, daß die Salzkrystalle im allgemeinen durch Umkrystallisieren ganz rein — im stöchiometrischen Verhältnis ihrer Kationen und Anionen — dargestellt werden können. Die Methoden des Umkrystallisierens durch sich verändernde Temperaturen, bei konstanter Temperatur, durch Zufügen fremder Lösungsmittel oder eines Elektrolyten mit gemeinsamem Ion sind ganz allgemein beschrieben worden. Empfohlen wird dabei so weit wie möglich die erste Methode, da bei ihr sich sehr kleine Krystalle bilden und sie nur kurze Zeit beansprucht. Nach meiner Theorie über den Bau der Realkrystallsysteme und über das Gleichgewicht zwischen dem Krystall und seiner Umgebung, können aber die Grundlagen des Umkrystallisierens, wie sie bis jetzt angenommen werden, nicht vollkommen richtig sein.

Nach meiner Theorie stellt ein ideal gebauter Makrokrystall, also ein genügend großer Krystall, bei welchem die feinbauliche Zusammensetzung sich praktisch mit der stöchiometrischen in Übereinstimmung befindet, ein metastabiles System vor, weil das Gleichgewicht zwischen dem Krystall und seiner Umgebung im allgemeinen bei dem „kolloiddispersen" Bau des Krystalls vorliegt, d. h. bei einem System, dessen Bausteine, besonders seine festen Bindungen, keine stöchiometrische Zusammensetzung besitzen[1]). Bei allen bestimmten Bedingungen existieren solche Dimensionen und eine solche Orientierung, Zusammensetzung usw.

[1]) D. Balarew, diese Ztschrft. **96**, 81 (1934); **102**, 241 (1935).

der Elementarkryställchen, ferner solche Dimensionen, Bau, Zusammensetzung usw. der festen Bindungen und Adsorptionsschichten und weiterhin eine solche äußere Form des Krystalls usw., bei welchen das Krystallsystem als Verwachsungskonglomerat thermodynamisch im Gleichgewicht mit seiner äußeren und inneren Umgebung stehen kann[1]).

In Wirklichkeit stellen nur die Minerale ein Gleichgewichtssystem vor[2]); sie sind aus nicht vollkommen zu einander orientierten Elementarkryställchen mit Dimensionen von 10^{-4} bis 10^{-3} cm Kantenlänge gebaut und besitzen deshalb einen verhältnismäßig größere Dimensionen aufweisenden und einen dem Ideal-Krystall sich nähernden Bau und zeigen ferner der stöchiometrischen Zusammensetzung ähnelnde feste Bindungen. Die im Laboratorium aus einer wäßrigen Lösung abgeschiedenen Krystallsysteme, besonders die beim Umkrystallisieren erhaltenen, stellen dagegen keine Gleichgewichtssysteme vor. Wegen der verhältnismäßig schnellen Bildung der festen Phasen und wegen der Hydrathülle des Krystallkeims wird das Wachsen des Keims (bei Kantenlänge 10^{-5}, vielleicht in manchen Fällen für kürzere Zeit bei Kantenlänge 10^{-6} cm) unterbrochen und dabei wird für kürzere oder längere Zeit überhaupt das Verwachsungskonglomerat früher als dem Gleichgewichtszustand unter den gegebenen Bedingungen entspricht fixiert, so daß wir nicht nur in den amorphen Massen und in den Skeletten, sondern auch in den beim Umkrystallisieren entstehenden Makrokrystallen verhältnismäßig unorientierte, d. h. von der idealen Orientierung abweichende Elementarkryställchen haben. Alle diese „unorientierten" Elementarkryställchen sind miteinander durch feste Bindungen verbunden; und diese Bindungen sind ihrem Bau nach genügend dem Krystallbau unähnlich und ihrer Zusammensetzung nach genügend von der stöchiometrischen entfernt. Wie entstehen und stabilisieren sich aber die hier geschilderten festen Bindungen?

Damit eine in einem Verwachsungskonglomerat von z. B. Natriumchlorid entstandene feste Bindung von der Zusammensetzung von z. B. Na_9Cl_{12} existieren kann, muß sie durch irgendwelche drei positive Ladungen verbunden werden, damit die Ladungsneutralität gewahrt wird. Eine Möglichkeit in dieser Hinsicht liegt in dem Anlagern von Wasserstoff-Ionen, und hier um so mehr, als diese Ionen ein sehr geringes Volumen und eine besonders große Beweglichkeit besitzen. Die genannte feste Bindung wird dabei die Zusammensetzung $Na_9Cl_9H_3Cl_3$ annehmen. Die bei der Bildung der festen Bindung Na_9Cl_{12} übriggebliebenen 3 $Na^{\cdot}$ werden hinsichtlich ihrer elektrischen Ladungen neutralisiert durch die aus Wasser nach dem Fortgang von 3 $H^{\cdot}$ übriggebliebenen 3 OH'.

[1]) D. Balarew, Drei Warschauer Vorträge. Jahresber. der Universität Sofia. Phys.-math. Fak. **32**, II, 113 (1936). — [2]) D. Balarew, Ztschrft. f. Krystallographie **89**, 268 (1934); **93**, 123 (1936); vergl. hierzu diese Ztschrft. **102**, 241 (1935).

Falls sich in den umkrystallisierten NaCl-Krystallen vorwiegend feste Bindungen mit einem Überschuß von Cl′ bilden, müßten die frisch hergestellten Krystalle sauer reagieren. Falls aber die festen Bindungen der erwähnten Krystalle vorwiegend Na˙ im Überschuß enthalten, muß umgekehrt die Lösung der frisch hergestellten Krystalle alkalisch, ihre Mutterlauge aber sauer reagieren. Bei den NaCl, KCl und KBr-Krystallen müssen jedoch nach den geschilderten Ursachen die Unterschiede zwischen den p_H-Werten der Krystalle und der Mutterlauge sehr klein sein.

Diese Folgerung meiner Theorie konnten wir tatsächlich durch folgende Untersuchungen bestätigen:

Es wurde zuerst mit NaCl-, KCl-, KBr- und K_2SO_4-Krystallen gearbeitet, die 10-, bezw. 8-, bezw. 6-, bezw. 2mal in üblicher Weise umkrystallisiert worden waren, um sie von fremden Salzen möglichst frei zu erhalten.

Der direkte Nachweis eines kleinen Unterschieds zwischen dem p_H-Wert der von uns untersuchten Salzpräparate und demjenigen des Wassers stößt jedoch auf große Schwierigkeiten. Denn wenn wir zu diesem Zweck eine konz. Lösung verwenden, verschieben die Salze das Umschlagsgebiet des entsprechenden Indikators so weit[1]), daß der etwaige kleine Unterschied des p_H-Wertes mit Sicherheit nicht mehr nachweisbar erscheint. Wenn wir verdünnte Lösungen der in Frage stehenden Salze gebrauchen, so wird dabei eine so große Verminderung der Konzentration der Wasserstoff-Ionen stattfinden, daß die etwaige kleine Veränderung der Acidität der Lösung ebenfalls nicht mehr nachweisbar sein würde. Eine sichere elektrometrische Feststellung des etwaigen Unterschieds im p_H-Wert ist in diesen Fällen — konzentrierte und verdünnte Lösungen — wegen der anwesenden neutralen Salze auch fast unmöglich.

Trotzdem konnten wir die oben gemachte Folgerung aus meiner Theorie nach den beiden folgenden Methoden feststellen:

1. Durch schnelle Abkühlung einer bis zum Sieden gesättigten wäßrigen KCl-, bezw. KBr-Lösung konnten wir ganz „frische" Krystalle von diesen Salzen erhalten, d. h. Krystalle, die möglichst weit vom Gleichgewichtszustand entfernt sind. Nach den oben gemachten Folgerungen aus meiner Theorie müßte in dem so entstandenen System Krystall-Mutterlauge vor allem ein besonders großer Unterschied des p_H-Wertes entstehen. Mit der Zeit werden die frischen Krystalle als metastabile Gebilde altern, wobei der Prozeß des Alterns in einer Vergrößerung der Dimensionen der ursprünglich entstandenen Elementarkryställchen und in ihrer besseren Orientierung bestehen wird. Gleichzeitig mit dem Altern muß aber die Abweichung der Zusammensetzung der festen Bindungen von der stöchiometrischen und damit auch der Unterschied zwischen den

[1]) I. M. Kolthoff, Der Gebrauch von Farbindikatoren (1923).

p_H-Werten der Krystalle und denen der Mutterlaugen immer kleiner werden, bis endlich (besonders schnell, wenn die Salze leichtlöslich sind) der beobachtete Unterschied praktisch nicht mehr nachweisbar wird.

Wenn wir also die KCl- und KBr-Krystalle durch eine schnelle Abkühlung aus ihren gesättigten Lösungen umkrystallisieren lassen, würde es nach meiner Theorie möglich sein, zunächst eine große Menge von HCl, bezw. HBr oder KOH, in den festen Bindungen der so abgeschiedenen Krystalle „aufzumauern". Mit der Zeit würden sich diese Mengen vermindern. Und in der Tat konnten wir feststellen, daß wirklich Mengen der letzterwähnten Säuren und vielleicht auch der erwähnten Base innerlich eingeschlossen sein können.

Die KCl- und KBr-Krystalle wurden in ein breites Quarzreagensglas mit entsprechenden Mengen Wasser eingefüllt. Zu beiden Lösungen wurden einige Tropfen Phenolphthalein und einige Tropfen von verdünnter Kalilauge hinzugefügt, ohne daß die Lösung davon rot gefärbt blieb. Es wurde dabei in einer CO_2-freien Atmosphäre gearbeitet. Beim Erhitzen löste sich fast die ganze Menge von KCl und KBr auf. Jetzt wurde das Quarzreagensglas unter fließendem kalten Wasser ohne Schütteln rasch (auf 20^0) abgekühlt. Bei vielen Versuchen, die wir gemacht haben, hat es sich gezeigt, daß die Mutterlauge sich schwach rot färbt, ein Beweis dafür, daß die schnell abgeschiedenen KCl- und KBr-Krystalle hauptsächlich durch HCl innerlich verunreinigt sind.

Bleiben die Präparate einige Tage lang bei derselben Temperatur (20^0) stehen, dann altern die frischen Krystalle so weit, daß das System Krystall-Mutterlauge sich endlich entfärbt. Falls die Alkalität des Systems etwas größer ist, findet dabei nur ein Blasserwerden der roten Farbe statt.

Beim Wiederholen der beschriebenen Versuche mit denselben Lösungen und demselben Quarzreagensglas, jedoch bei langsamer Abkühlung der Lösungen und damit Abscheiden der Krystalle (ohne daß das System in Berührung mit frischer Luft kommt) findet keine Färbung der Mutterlauge statt.

Über den unhomogenen Bau der Makrokrystalle überhaupt im Sinne ihrer Schichtstruktur habe ich mich schon geäußert[1]).

2. Es wurden von allen vier Salzen bei 20 Grad gesättigte Lösungen dargestellt und diese in einem großen Luftthermostaten (30^0) frei abgedampft. Nach der vollkommenen Verdampfung wurden die zurückgebliebenen Krystalle in einige Fraktionen nach der Zeit ihrer Abscheidung getrennt, z. B. Krystalle, die am höchsten an den Glaswänden waren, Krystalle, die in der Mitte dieser Wände angeklebt waren und Krystalle, die auf dem Boden der Krystallisationsschale sich gebildet hatten usw.

[1]) Diese Ztschrft. **102**, 241 (1935).

Von diesen Fraktionen wurden Lösungen gleicher Konzentration hergestellt; zu jeder dieser Lösungen wurde die gleiche Anzahl von Tropfen einer Neutralrotlösung hinzugefügt. Unsere zahlreichen Versuche zeigen, daß die Lösungen verschiedener Fraktionen nicht vollkommen gleich gefärbt sind. Es mußten zu einigen Fraktionen einige Tropfen einer sehr verdünnten Kalilauge, zu anderen einige Tropfen einer sehr verdünnten Salzsäure zugefügt werden, um die schwachen Nuancen der entsprechenden Lösungen auszugleichen. Bei den Versuchen mit NaCl, KCl und KBr waren die aus den letzten Mutterlaugen gebildeten Krystallfraktionen etwas basischer, während es bei den Versuchen mit K_2SO_4 die Fraktion war, die sich aus der ursprünglichen Mutterlauge abgesetzt hatte.

Wegen der größeren Löslichkeit aller oben erwähnten vier Salze in Wasser, sowie auch wegen der Tatsache, daß die feinbauliche Zusammensetzung der Krystalle vom NaCl-Gittertyp (NaCl, KCl und KBr) bei sehr kleinen Dimensionen [10^{-6} *cm* Kantenlänge[1])] mit der stöchiometrischen verhältnismäßig gut übereinstimmt, ist die beobachtete, analytisch nachweisbare Veränderung der Acidität bei den soeben mitgeteilten beiden Versuchsreihen fast ausschließlich vom Bau und damit von der Zusammensetzung der festen Bindungen ganz frischer Krystalle bestimmt. Bei einem weniger löslichen und einem anderen Gittertyp angehörenden Salzkrystallsystem, z. B. bei $BaSO_4$, müßte bei schnellem Niederfallen der Krystalle aber nicht nur die Abweichung der Zusammensetzung der festen Bindungen, sondern auch die Abweichung der Zusammensetzung derselben Elementarkryställchen (besonders ihrer Kanten und Ecken) des Verwachsungskonglomerates von der stöchiometrischen größer sein und eine deutlichere Veränderung des p_H-Wertes des Makroniederschlags gegenüber seiner Mutterlauge hervorrufen. Außerdem müßte die Geschwindigkeit des Alterns sehr klein sein. Die nachstehenden Versuche haben diese Folgerung bestätigt.

Es wurde mit 0,2 m-Lösungen von $BaCl_2$, K_2SO_4, Na_2SO_4, Rb_2SO_4 und Cs_2SO_4 gearbeitet.

Falls man zu einem bestimmten Volumen $BaCl_2$-Lösung ein etwas kleineres Volumen K_2SO_4-Lösung auf einmal hinzufügt, reagiert die Mutterlauge gegen Lackmus einige Monate lang deutlich sauer. Falls die K_2SO_4-Lösung im Überschuß ist, reagiert die Mutterlauge gegen Phenolphthalein einige Wochen lang deutlich alkalisch. Dieselben Erscheinungen beobachtet man auch beim Ausfällen mit Na-, Rb- und Cs-Sulfaten, jedoch ist die Veränderung der Acidität der Mutterlauge bei diesen Salzen ganz allgemein geringer.

Einige meiner früheren Untersuchungen[2]) haben gezeigt, daß beim schnellen Ausfällen von $BaSO_4$ in Anwesenheit von KCl zwei Arten von

[1]) D. Balarew, diese Ztschrft. **96**, 85, Tabelle 1 (1934). — [2]) Diese Ztschrft. **102**, 241 (1935).

Teilchen entstehen — eine verunreinigt von $BaCl_2$, die andere verunreinigt von K_2SO_4. Die soeben beobachtete Veränderung der Acidität der Mutterlauge nach dem Ausfällen von $BaSO_4$ zeigt, daß beim Einschließen von $BaCl_2$ auch ein Einschließen von OH, bezw. $Ba(OH)_2$ in das Verwachsungskonglomerat und ein Zurückbleiben von $H^{\cdot}$, bezw. HCl in der Mutterlauge stattfindet, während bei der Bildung der Teilchen, die von entsprechenden Alkalisulfaten verunreinigt sind, $H^{\cdot}$, bezw. H_2SO_4 „innerlich mehr adsorbiert" sein muß, unter Zurückbleiben von Alkalihydroxyd, bezw. der entsprechenden Ionen in der Mutterlauge. Bei verschiedenen Bedingungen entsteht einerseits eine verschiedene Menge von jeder der beiden Arten von Teilchen, anderseits schließen sich innerlich verschiedene Mengen von $H^{\cdot}$, bezw. OH' in der einen oder der anderen Art von Teilchen ein. Die allgemeine Geschwindigkeit des Alterns der frisch gebildeten Verwachsungskonglomerate ist auch einer der Faktoren, der die beobachtete Acidität, bezw. Basizität des Niederschlags und der Mutterlauge in gegebenem Zeitpunkt bestimmt.

Da jede von den beim Ausfällen von $BaSO_4$ entstehenden zwei Arten von Teilchen ihre eigene Fähigkeit, sich zu verunreinigen und ihre inneren Einschlüsse mit den Ionen der Mutterlauge auszutauschen und ihre eigene Geschwindigkeit zum Altern, bezw. Austausch besitzt, so ist die oben beschriebene in einem Fall saure, im andern Fall basische Reaktion der Mutterlauge erklärlich. Man müßte dabei hinsichtlich der Verunreinigung durch die Produkte der Hydrolyse von $BaSO_4$ auch Maxima und Minima erwarten, und zwar auf dem Weg zur praktisch unveränderlichen Acidität, bezw. Basizität der Mutterlauge. Wenn man die $BaCl_2$-Lösung tropfenweise mit einem Überschuß von K_2SO_4 ausfällt, reagiert tatsächlich die Mutterlauge gegen Phenolphthalein zuerst ganz schwach alkalisch; am andern Tag erreicht die Rotfärbung der Mutterlauge ihr Maximum und vermindert sich erst in den folgenden Tagen, ohne aber vollkommen zu verschwinden. Falls man die Suspension nach ihrer Darstellung 10 Minuten lang bis zum Kochen erhitzt, beobachtet man eine Entfärbung der roten Mutterlauge, nach einigen Tagen eine neue schwache Rotfärbung und endlich eine neue Entfärbung. Beim Wiederholen desselben Versuches mit Na_2SO_4-Lösung beobachtet man nach dem Erhitzen: ein Dunklerwerden der roten Farbe, sodann ein Blasserwerden, eine Entfärbung, eine Neufärbung und zum Schluß eine Entfärbung.

Die beobachtete praktische Nichtentfärbung der mit Phenolphthalein rotgefärbten Mutterlauge hängt davon ab, daß die äußeren Teile der Teilchen in der gegebenen Zeit soweit gealtert sind, daß ihre Öffnungen zu eng geworden sind, und daß daher eine Diffusion der Ionen der Mutterlauge und der Ionen des Inneren des Verwachsungskonglomerates praktisch nicht mehr stattfindet. Da die $BaSO_4$-Teilchen bei unseren Versuchen erst nach 2 Monate langem Stehenlassen praktisch beständig

geworden sind, rekrystallisieren sie entsprechend immer langsamer und langsamer weiter; dabei muß auch mit weiteren Veränderungen in den p_H-Werten der Mutterlauge gerechnet werden.

Hier muß ich erwähnen, daß alle unsere Versuche mit $BaSO_4$ in ausgekochten Jenaer Glasgefäßen und bei Ausschluß frischer Luft und in zugeschmolzenen Reagensgläsern ausgeführt werden.

Das soeben beschriebene Verhalten von $BaSO_4$-Fällungen zeigt übrigens wiederum, daß meine Behauptungen über die beim Umkrystallisieren der Salzkrystallsysteme auftretenden Verunreinigungen richtig sind, da prinzipiell kein Unterschied zwischen dem Bau der verunreinigten Krystallniederschläge und praktisch reinen Salzkrystallsystemen besteht.

Übersicht über die erhaltenen Ergebnisse.

Unsere in dieser Arbeit mitgeteilten Ergebnisse führen zu sehr wichtigen und ganz neuen Auffassungen, die mit den heutigen, allgemein angenommenen Vorstellungen über das Umkrystallisieren und über die Verunreinigung der Niederschläge im Widerspruch stehen.

Es wurde experimentell bewiesen, daß beim langsamen isothermen Auskrystallisieren eines praktisch reinen Salzes, z. B. eines 8mal umkrystallisierten Kaliumchlorids, Fraktionen entstehen, deren wäßrige Lösungen nicht die gleichen p_H-Werte besitzen.

Auch die z. B. beim schnellen Auskrystallisieren aus einer heißen wäßrigen Lösung entstandenen KBr-Krystalle sind zuerst sauer und vermindern erst allmählich ihre Acidität.

Die klassische Annahme, daß man durch mehrmaliges Umkrystallisieren stets ein reines Salz darstellen kann, ist übrigens nicht vollkommen richtig. Bei wiederholtem Umkrystallisieren vermindert sich vielmehr die Menge der fremden Salze, es bleibt aber die eigene Verunreinigung. Z. B. bleibt beim Umkrystallisieren von KCl in den Krystallen ein Überschuß der Produkte seiner Hydrolyse, nämlich HCl und vielleicht in manchen Krystallen auch KOH.

Die Abweichung des Verhältnisses der Kationen zu den Anionen in den umkrystallisierten Salzkrystallen von dem stöchiometrischen ist eine im allgemeinen unvermeidliche Erscheinung, da sie im Zusammenhang mit der unvermeidlichen Dispersität der Realniederschläge steht.

Je größer die Elementarkryställchen eines Verwachsungskonglomerat in der Dimension und je besser sie zueinander orientiert sind, desto geringer kann die Verunreinigung durch eigene Ionen der Mutterlauge (z. B. die Ionen von KCl und von H_2O) sein.

Das isotherme Umkrystallisieren und das Auskrystallisieren bei langsamer Veränderung der Temperatur führt in der Regel zu reineren Salzsystemen, besonders bei längerem Stehenlassen mit der Mutterlauge.

Bei den Salzkrystallsystemen, deren Säuren und Basen schwache Elektrolyte sind und bei den Systemen, bei welchen die feinbauliche Zusammensetzung ihrer Elementarkryställchen bei größeren Dimensionen zu der stöchiometrischen konvergiert[1]), muß man im allgemeinen eine größere Verunreinigung mit eigenen Ionen erwarten. Diese Abweichung muß bei den weniger löslichen Salzen beständiger sein.

Diese letzte Schlußfolgerung wurde experimentell bewiesen durch die Untersuchung eines $BaSO_4$-Niederschlags, bei welchem die Abweichung von dem stöchiometrischen Verhältnis Ba/SO_4, wie auch früher von mir gefunden wurde[2]), mit den gewöhnlichen analytischen Methoden nachgewiesen werden kann.

Es wurden daher experimentelle Tatsachen und theoretische Erwägungen beigebracht, die uns annehmen lassen, daß im allgemeinen bei allen analytisch-chemischen Niederschlägen — auch bei durch fremde Ionen verunreinigten Systemen — eine Verunreinigung durch eigene Ionen stattfindet.

Die in dieser Arbeit festgestellten Tatsachen beleuchten außerdem die allgemeine Frage nach der Art und Weise der Stabilisierung und Existenzfähigkeit der Realkrystallsysteme als der Verwachsungskonglomerate von Elementarkryställchen, festen Bindungen und im weiteren Sinne des Wortes mit Adsorptionsschichten. Besonders wurde die Frage erörtert, wie sich das Gesetz der Ladungsneutralität bei den Elementarkryställchen und bei den festen Bindungen der in der analytischen Praxis dargestellten Krystallsysteme mit hoher Dispersität ihrer Bausteine bewährt. Ferner wurde gezeigt, daß der disperse Bau der Realkrystallsysteme mit einer unvermeidlichen Verunreinigung im weiteren Sinne des Wortes — einer chemischen Unhomogenität — verknüpft ist.

Weitere Untersuchungen folgen.

Sofia, Institut für anorganische Chemie der Universität.

Die Bestimmung von Zink mit Hilfe eines Adsorptionsindikators.

Von

I. Tananaew und M. Georgobiani.

[Eingegangen am 30. Juni 1936.]

Die von uns vorgeschlagene Methode zur Titration von Zink beruht auf der Reaktion:

$$3\,Zn^{\cdot\cdot} + 2\,K^{\cdot} + 2\,Fe(CN)_6'''' \longrightarrow K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2,$$

bei der Methylrot, wie von uns festgestellt worden ist, die Rolle eines

[1]) D. Balarew, diese Ztschrft. **96**, 85, Tabelle 1 (1934). — [2]) Diese Ztschrft. **102**, 251 (1935).

Adsorptionsindikators spielt. Setzt man zu einer Lösung von $ZnSO_4$ eine beliebige, zur Fällung des Zinks nicht ausreichende Menge $K_4Fe(CN)_6$ hinzu, so daß in der Lösung noch nicht in Reaktion getretene Zink-Ionen verbleiben, so adsorbiert der ausfallende Niederschlag Methylrot und nimmt eine rosa Farbe an. Bei näherer Untersuchung dieser Erscheinung stellte es sich als möglich heraus, Zink-Ionen in neutraler Lösung mit $K_4Fe(CN)_6$ bis zum Verschwinden der rosa Färbung der Lösung (richtiger des Niederschlags) zu titrieren, wenn man die Titration bei erhöhter Temperatur (60—70°) durchführt und die $K_4Fe(CN)_6$-Lösung langsam zugibt.

Im folgenden beschreiben wir, wie verschiedene Bedingungen auf die Bestimmung des Zinks wirken.

1. Der Einfluß der Temperatur.

Bei Zimmertemperatur verläuft die Reaktion der Zersetzung der gefärbten Adsorptionsverbindung durch überschüssige Ferrocyan-Ionen so langsam, daß die Titration unmöglich ist. Erhöht man die Temperatur, so steigert sich die Geschwindigkeit der Reaktion derart, daß die Titration möglich wird. Am bequemsten arbeitet man bei 60—65°. Hierbei verschwindet die Rosafärbung des noch ausfallenden Niederschlags sehr rasch. Gleichzeitig mit dem Verschwinden der Farbe tritt Solbildung ein, die schon mit dem Auge so gut sichtbar ist, daß sie selbst als Hinweis auf den Äquivalenzpunkt dienen kann.

Der Indikator ist deutlich irreversibel und kann nur in der angegebenen Form der Titration angewendet werden.

2. Die Menge des Indikators.

Im Gegensatz zu schon angewendeten Adsorptionsindikatoren wird Methylrot in der beschriebenen Reaktion in verhältnismäßig großen Mengen (15—20 Tropfen Methylrotlösung bei der Titration von 10 *ccm* 0,05 m-$ZnSO_4$-Lösung) adsorbiert. Bei ungenügender Menge Methylrot tritt ein scheinbares Ende der Reaktion („falscher" Äquivalenzpunkt) ein, denn die Rosafärbung verschwindet (wahrscheinlich in den neuen Schichten des Niederschlags) und erscheint wieder bei Zusatz des Indikators. Bei der Titration muß daher von Zeit zu Zeit Methylrotlösung so lange zugesetzt werden, bis die in die Lösung einfallenden Tropfen den Niederschlag nicht mehr rosa anfärben. Gewöhnlich tritt der endgültige Farbumschlag mit 1 Tropfen 0,05 m-$K_4Fe(CN)_6$-Lösung ein.

3. Der Einfluß der Menge und der Konzentration des Zinks.

Der ausfallende Niederschlag nimmt ein großes Volumen ein. Deshalb ist es bequemer, verdünnte Lösungen zu titrieren. Die besten Ergebnisse erhält man bei der Titration von 0,01—0,1 m-$ZnSO_4$-Lösungen mit 0,05—0,1 m-Lösungen von $K_4Fe(CN)_6$. Die $ZnSO_4$-Lösung wird zweckmäßig etwas mit Wasser verdünnt.

4. Der Einfluß des Säuregrades der Lösung.

In saurer Lösung ist die Titration unmöglich, da der Indikator die Farbe nicht wechselt. In alkalischem Medium fällt $Zn(OH)_2$ aus, was der Grund für die Beobachtung eines verfrühten Äquivalenzpunktes ist:

$$3\,Zn(OH)_2 + 2\,K^{\cdot} + 2\,Fe(CN)_6'''' \longrightarrow K_2Zn_3[Fe(CN)_6] + 6\,OH'.$$

Die ausgeschiedenen Hydroxyl-Ionen wirken auf das Methylrot ein, färben dieses gelb.

Die Titration des Zinks ist also nur in neutraler Lösung möglich. Bei der Titration unbekannter Lösungen ist Neutralisation erforderlich, wozu die Lösung angesäuert und dann vorsichtig mit verdünnter Lauge in Anwesenheit von Methylrot bis zum Umschlag neutralisiert wird. Eine Neutralisation der Lösung mit Hilfe hydrolysierter Salze (NaF, CH_3COONa) hatte viel Verlockendes für sich, führte aber zu keinen positiven Ergebnissen.

5. Der Einfluß verschiedener Ionen.

$Na^{\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$ und $Sr^{\cdot\cdot}$ stören bei der Titration nicht, sofern die Lösung neutral bleibt. Ammonium-Ionen sind schädlich, wahrscheinlich infolge der Reaktion:

$$4\,NH_4^{\cdot} + Zn^{\cdot\cdot} \longrightarrow Zn(NH_3)_4^{\cdot\cdot} + 4\,H^{\cdot},$$

die zur Erhöhung des Säuregrades führt. Jedenfalls verschwindet die Rosafärbung nicht, Ammoniumsalze dürfen daher in der Lösung nicht zugegen sein.

In Anwesenheit von Aluminium-Ionen ist, im Fall sie nur in geringer Menge vorhanden sind, die Titration möglich, wenn die Lösung nach Zusatz von Methylrot und noch besser in Gegenwart geringer Mengen NaF mit Lauge neutralisiert wird. Sind Blei-Ionen anwesend, so ist die Titration nach Zusatz eines Überschusses an K_2SO_4 möglich. In Gegenwart von Ferri-Ionen gelang es sogar nach der Neutralisation nicht, Zink zu titrieren.

Die Ionen der übrigen Schwermetalle stören natürlich die Titration.

6. Einfluß der Kalium-Ionen.

Bei der Titration von Zink-Ionen mit einer Lösung von $Li_4Fe(CN)_6$ entspricht der Äquivalenzpunkt einem Niederschlag von der Zusammensetzung $Zn_2Fe(CN)_6$[1]. Wir haben beobachtet, daß dabei eine bedeutend größere Menge Methylrot verbraucht wird. Setzt man nach Erreichung

[1]) Die zahlreichen Angaben in dieser Frage siehe: I. M. Kolthoff, Potentiometric Titrations (1931). Dem einen von uns (I. Tananaew) gelang es, festzustellen, daß $Zn_2Fe(CN)_6$ auch bei der potentiometrischen Titration des Zinks in schwach ammoniakalischer Lösung (in Anwesenheit von NH_4-Salzen) entsteht. Die Titration des Zinks unter diesen Bedingungen gelingt in Anwesenheit zahlreicher Schwermetalle (auch Eisen) mit Ausnahme von Kupfer.

des Äquivalenzpunktes KCl zu, so erscheint die Rosafärbung wieder; sie verschwindet erst auf Zusatz eines entsprechenden, für die Bildung von $K_2Zn_3[(Fe(CN)_6]_2$[1]) benötigten Volumens $Li_4Fe(CN)_6$-Lösung.

7. Über den Mechanismus der Reaktion.

Bei der Titration von Zink mit $K_4Fe(CN)_6$ in Gegenwart von Methylrot bemerken wir, daß nach Zusatz von $^3/_4$ der benötigten Menge das Methylrot erst eine dunkelviolette und darauf eine schmutziggraue Farbe annimmt. Diese Erscheinung wird immer beobachtet, wenn die Titration nicht sehr rasch bei niedriger Temperatur (etwa 40°) und in Abwesenheit eines bedeutenden Überschusses an Kalium-Ionen in der Zinklösung durchgeführt wird. Wir lenkten unsere Aufmerksamkeit darauf, daß nach dem Verhältnis der Volumina der Punkt des Farbumschlags $Zn_2Fe(CN)_6$ entspricht. Damit gaben wir, wie uns scheint, einen anschaulichen Beweis für einen stufenartigen Verlauf der Reaktion bei der Wechselwirkung zwischen $Zn^{\cdot\cdot}$ und $Fe(CN)_6^{\prime\prime\prime\prime}$ unter anfänglicher Bildung von $Zn_2Fe(CN)_6$[2]). Die violette und schmutziggraue Farbe des Indikators geht in dem Äquivalenzpunkt, der $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ entspricht, in die normale gelbe über. Bei höherer Temperatur (70—80°), desgleichen auch in Gegenwart eines Überschusses an Kalium-Ionen in der Lösung wird die beschriebene Erscheinung nicht beobachtet. Den Grund für das Auftreten dieser für Methylrot so sonderbaren Färbung konnten wir nicht feststellen.

8. Der Gang der Bestimmung des Zinks.

Zu einem bestimmten Volumen einer neutralen, auf 60—70° erwärmten 0,02—0,05 m-$ZnSO_4$-Lösung wird in Gegenwart einiger Tropfen Methylrotlösung eine $K_4Fe(CN)_6$-Lösung[3]) zugesetzt. Schon nach den ersten Tropfen fällt ein rosa gefärbter Niederschlag aus. Auf weiteren Zusatz von $K_4Fe(CN)_6$-Lösung nimmt sowohl die Menge des Niederschlags, als auch die Intensität der Färbung zu. Verschwindet die Rosafärbung, so setzt man noch einige Tropfen Methylrotlösung zu und so verfährt man so lange, bis die Rosafärbung der Lösung im ganzen oder der sich absetzenden festen Phase verschwindet (sprunghaft) und in die gelbe (für das alkalische Medium charakteristische) Farbe übergeht. Durch Zusatz einiger weiterer Tropfen Methylrotlösung überzeugt man sich von der Beendigung der Titration (nicht umkehrbare gelbe Farbe).

---

[1]) Wir versuchten die beschriebene Reaktion mit $Li_4Fe(CN)_6$ für die Titration von Kalium zu benutzen, aber wegen des geringen Abstandes zwischen den Äquivalenzpunkten erfolglos. — [2]) S. Saito, Bull. Inst. physic. chem. Res. 8, 921 (1929); I. M. Kolthoff, Konduktometrische Titrationen (1923). (Wird nach I. M. Kolthoff, Potentiometric Titrations zitiert). — [3]) Die $K_4Fe(CN)_6$-Lösung wird am besten mit $KMnO_4$ in Gegenwart von Methylviolett eingestellt (I. Tananaew).

Beim Titrieren einer $ZnSO_4$-Lösung wurden die in der Tabelle angeführten Resultate erhalten.

0,0375 m-$ZnSO_4$-Lösung *ccm*	0,02017 m-$K_4Fe(CN)_6$-Lösung *ccm*	Zn angewendet *g*	Zn gefunden *g*
10,00	12,25	0,0245	0,0243
10,00	12,25	0,0245	0,0243
10,00	12,25	0,0245	0,0243
20,00	24,50	0,0490	0,0486
20,00	24,48	0,0490	0,0486
5,00	6,13	0,0122	0,0121
5,00	6,12	0,0122	0,0121

Zusammenfassung.

Es wurde eine Methode zur direkten Bestimmung von $ZnSO_4$ mittels $K_4Fe(CN)_6$ in Gegenwart von Methylrot als Adsorptionsindikator beschrieben. Es wurde der Einfluß verschiedener Bedingungen und Beimengungen in der Lösung auf die Ergebnisse besprochen und der Mechanismus der Reaktion aufgeklärt.

Tiflis, Chemisches Institut der Akademie der Wissenschaften der U. d. S. S. R.

Beiträge zur quantitativen Bestimmung kleiner Arsenmengen neben Wolframsäure.

Von

Th. Millner, bearbeitet mit **F. Kúnos.**

[Eingegangen am 28. August 1936.]

Zur Bestimmung des Arsensäuregehaltes einer Wolframsäure hat sich seit langem die von Th. Dieckmann und S. Hilpert[1]) angegebene Methode bewährt. Nach dieser Methode bringt man die Probe mit überschüssiger Kali- oder Natronlauge in Lösung, säuert mit konz. Phosphorsäure an, erhitzt die saure Lösung zwecks vollständiger Komplexbildung 1 Stunde auf dem Wasserbad, destilliert dann nach Zugabe von konz. Salzsäure, Cuprochlorid und Kaliumbromid das vorhandene Arsen mit überschüssiger Salzsäure als $AsCl_3$ ab, neutralisiert das Destillat und bestimmt schließlich den Arsengehalt jodometrisch.

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **47**, 2444 (1914); vergl. diese Ztschrft. **54**, 356 (1915).

Die Brauchbarkeit der Methode wurde von Dieckmann und Hilpert an Wolframsäureproben von etwa 0,5—2,1 *g* und bis zu einem minimalen Arsengehalt von 0,66% (9,3 *mg* As neben 1,4 *g* WO_3) geprüft und bestätigt.

Wir zogen diese Methode zur genauen Bestimmung wesentlich geringerer Arsenmengen — etwa 1 *mg* As neben 10 *g* WO_3; 0,01% As — heran. Im folgenden geben wir die Beschreibung unserer Arbeitsweise.

10,8 *g* eines Wolframsäurehydrates $WO_3 . H_2O$ — entsprechend einem WO_3-Gehalt von 10,0 *g* — werden mit 10 *ccm* Wasser durchfeuchtet und mit 10 *ccm* 40%iger Natronlauge in Lösung gebracht. Zu der alkalischen, manchmal trüben Lösung werden 10 *ccm* konz. Phosphorsäure (D 1,70) zugegeben. Die entstandene heiße, klare, hellgrüne Lösung wird dann 1 Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Lösung mit möglichst wenig Wasser durch den gebogenen Trichter a in den Kolben des Destillierapparates (Abb. 21) übergespült. Dann werden 84 *ccm* konz. Salzsäure (D 1,19) auf 100 *ccm* verdünnt. In 60 *ccm* dieser verdünnten Säure löst man nun 10 *g* CuCl und hernach 1 *g* KBr und führt die Lösung mit 20 *ccm* der verdünnten Säure ebenfalls in den Destillierkolben über. Die letzten 20 *ccm* der verdünnten Salzsäure werden beiseite gestellt. Von dem vorsichtig durchgemischten Kolbeninhalt werden durch mäßiges Erhitzen während ¾ Stunden etwa 80—90 *ccm* Flüssigkeit abdestilliert; dann stellt man das Erhitzen ein, öffnet den Hahn b und gibt die restlichen 20 *ccm* der verdünnten Salzsäure zu. Nach ½stündigem, wiederholtem Destillieren ist die Destillation beendet. Man neutralisiert die gemeinsam aufgefangenen Destillate mit etwa 80 *g* $NaHCO_3$ (Methylorange als Indikator), gibt einen geringen $NaHCO_3$-Überschuß zu und titriert die erhaltene klare Lösung mit 0,02 n-Jodlösung in Gegenwart von Stärkelösung auf bleibende Blaufärbung (1 *ccm* 0,02 n-Jodlösung = 0,75 *mg* As).

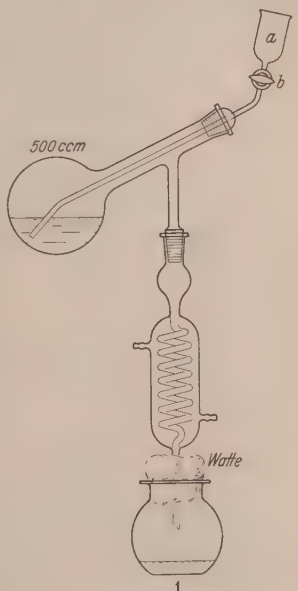


Abb. 21.

Der Verbrauch an 0,02 n-Jodlösung wird nicht allein durch den Arsengehalt der Wolframsäure selbst, sondern auch durch den Arsengehalt der übrigen Stoffe (z. B. CuCl) verursacht. Um letzteren in Abzug

bringen zu können, haben wir bei unseren Untersuchungen große, homogene Posten der notwendigen Chemikalien vorbereitet und deren auf eine Bestimmung entfallenden Arsengehalt genau in der oben beschriebenen Weise (aber in Abwesenheit von Wolframsäure) festgestellt. Wir arbeiteten dabei mit Chemikalien, die bei solchen Blindversuchen weniger als 0,15 *mg* As, gerechnet auf die Zusatzmenge, ergaben. Diesen Blindwert ermittelten wir als Mittelwert mehrerer Bestimmungen auf etwa 0,02 *mg* genau.

Für die Bereitung von Wolframsäureproben mit bekanntem Arsengehalt stellten wir uns eine weitgehend gereinigte Wolframsäure her, die keinen meßbaren Arsengehalt aufwies, also denselben Blindwert ergab, wie die Chemikalien allein. Die Analysenproben stellten wir dann durch Vermischen von alkalischen Lösungen dieser Wolframsäure mit bestimmten Mengen einer wäßrigen As_2O_3-Lösung von bekanntem Gehalt zusammen.

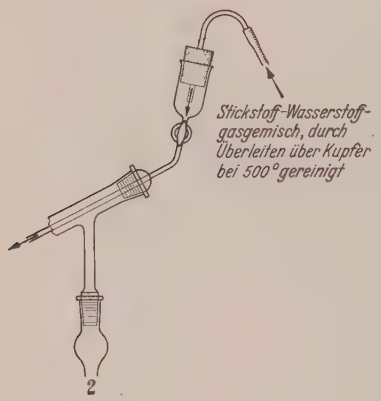


Abb. 22.

Bei Prüfung der Dieckmann-Hilpertschen Methode im Falle kleiner Arsenmengen fanden wir nun in einer sehr großen Zahl von Fällen immer wieder, daß wir die zur reinen Wolframsäure zugesetzten Arsenmengen nur mit einem etwa 10%igen Verlust wiederfinden konnten, wie dies auch aus der Tabelle (S. 99) ersichtlich ist.

Zuerst dachten wir daran, daß die kleinen Arsenmengen bei unserer Arbeitsweise nicht genügend vollständig abdestilliert werden könnten, und so führten wir — einem Vorschlag von L. Moser und J. Ehrlich[1]) folgend — eine größere Zahl von Bestimmungen in lebhaftem Luftstrom durch. Aber auch so erhielten wir keine besseren Resultate. Erst als wir während der Destillation durch den Trichter a, durch die ganze Apparatur hindurch einen lebhaften (100 *l*/Stunde) Gasstrom eines gereinigten Stickstoff-Wasserstoffgemisches (70 Vol.-% N_2 + 30 Vol.-% H_2) leiteten (Abb. 22), kamen wir zu übereinstimmenden Resultaten (siehe die Tabelle S. 99).

Dieser Befund kann vielleicht so gedeutet werden, daß bei Verwendung des Stickstoff-Wasserstoff-Gasstromes der Vorrat an reduzierendem Cuprochlorid während der ganzen Destillation besser gewahrt

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **55**, 437 (1922); vergl. diese Ztschrft. **63**, 40 (1923).

bleibt und so die $AsCl_3$-Bildung besser unterstützt wird als im Falle einer Destillation in Gegenwart von Luft oder gar in einem Luftstrom.

Tabelle.

Zu je 10 *g* WO_3 zugesetzte As-Menge in *mg*	Jodometrisch bestimmte As-Menge in *mg*	
	ohne Gasstrom	mit $N_2 + H_2$-Gasstrom
0,73	0,66	0,72
	0,62	0,72
	0,68	0,69
	0,64	0,75
	0,65	0,72
0,80	0,62	0,75
	0,73	0,79
	0,75	0,80
	0,77	0,77
	0,72	0,78
0,83	0,74	0,84
	0,75	0,81
	0,75	0,83
0,87	0,79	0,95
	0,80	0,81
	—	0,93
	—	0,86
	0,80	0,89
1,00	0,82	0,97
	0,82	0,97
	0,90	0,96
	0,90	—
	0,86	0,97
1,20	0,98	1,19
	0,98	1,19
3,00	2,75	3,03
	2,81	3,00
	2,78	3,02

An dieser Stelle möchten wir auch noch erwähnen, daß wir eine meßbare, direkt oxydierende Einwirkung des Luftsauerstoffes auf das einmal schon gebildete Arsentrichlorid unter den bei uns obwaltenden Verhältnissen nicht feststellen konnten. Wir haben zwar gefunden, daß in etwa 20%iger Salzsäure gelöste kleine Arsenmengen (etwa 1—2 *mg* As in 100 *ccm* Lösung) durch den Luftsauerstoff in einigen Tagen schon bei Zimmertemperatur bis zu 30—100% zu AsV-Verbindungen oxydiert werden, und daß diese Oxydation durch die geringsten Fe-Spuren außerordentlich beschleunigt wird. Jedoch fanden wir, daß sich die Vermutung, dieser Umstand sei für die zu niedrig ausfallenden Resultate der Arsenbestimmungen in Gegenwart von Luftsauerstoff in den untersuchten Fällen verantwortlich zu machen, nicht bestätigte.

Ujpest bei Budapest, den 26. August 1936.
Vereinigte Glühlampen und Electricitäts A. G., Forschungslaboratorium.

Einige Bemerkungen über die quantitative Kieselsäurebestimmung in Quarziten durch Abrauchen mit Fluorwasserstoffsäure.

Von
Sven Palmqvist.

[Eingegangen am 21. August 1936.]

Bei der Bestimmung der Kieselsäure in kieselsäurereichen Gesteinen schlagen u. a. W. F. Hillebrand und G. E. F. Lundell[1]) vor, daß man, statt wie gewöhnlich mit Soda aufzuschließen, die Kieselsäure indirekt durch Abrauchen mit Fluorwasserstoffsäure bestimmen kann, wenn man die Probe zuerst glüht, um Wasser und andre flüchtige Bestandteile zu entfernen. Es wird auch darauf hingewiesen, daß Quarz sehr schwierig abzurauchen ist und daß es darum notwendig ist, mehrmals neue Mengen von Fluorwasserstoffsäure hinzuzufügen, ehe aller Quarz quantitativ abgeraucht ist. Das Abrauchen geschieht auf dem Wasser- oder Luftbad.

Hauptsächlich findet man dieselben Feststellungen bei J. Jakob[2]), der den Aufschluß von Gesteinspulver mit Fluorwasserstoffsäure für die Manganbestimmung erörtert und hervorhebt, daß man auch nach mehrfachem Abrauchen mit großen Fluorwasserstoffmengen immer einen unlöslichen Rückstand, u. a. von Quarz, erhält.

Aus diesen Angaben geht hervor, daß die Methode für Betriebsanalysen nicht in Frage kommt, denn eine solche Methode muß genau, schnell und billig sein. Die Genauigkeit kann man, wenn das Abrauchen

[1]) Applied Inorganic Analysis, S. 714 (1929). — [2]) Anleitung zur chemischen Gesteinsanalyse, S. 26 (1928).

einmal quantitativ verlaufen ist, nicht in Frage stellen. Wenn es aber notwendig ist, wiederholt neue Fluorwasserstoffsäuremengen hinzuzufügen, um ein quantitatives Abrauchen zu erzielen, nimmt das viel Zeit in Anspruch, was für Betriebsanalysen sehr ungünstig ist. Viel mehr fallen aber die großen Kosten ins Gewicht. Zum Abrauchen muß man sehr reine Fluorwasserstoffsäure nehmen und diese Säure ist teuer (25 schwedische Kronen je kg). Daraus geht hervor, daß es etwas ausmacht, ob man zum Abrauchen 15 *ccm* oder 60—80 *ccm* Fluorwasserstoffsäure braucht.

Es schien mir aber, als ob diese Methode die einzige ist, mit der man eine Analyse in einem Tag ausführen kann. Darum habe ich einige Abrauchversuche mit kambrischem Sandstein (aus dem Hardeberga Steinbruch bei Lund in Schweden) ausgeführt.

Nach dem Glühen und Wägen wurden den Proben je 3 Tropfen Schwefelsäure und 15—18 *ccm* Fluorwasserstoffsäure (Kahlbaum, etwa 40%, pro anal.) hinzugesetzt. Das Abrauchen wurde anfangs auf dem Wasserbad ausgeführt.

Versuch 1. 1,0040 *g* Quarzitsandstein wurde in einer Platinschale gewogen und geglüht. Gewichtsverlust 0,0010 *g*, entsprechend 0,10%. Nach Zusatz von Schwefelsäure und etwa 18 *ccm* Fluorwasserstoffsäure wurde auf dem Wasserbad abgeraucht. Hierbei wurde ungefähr der halbe Tiegel von Wasserdampf umspült. Nachdem die Schwefelsäure abgeraucht worden war wurde geglüht und gewogen: 0,9350 *g* waren abgeraucht, entsprechend 93,22%, bezogen auf die geglühte Probe. Nachdem wurden nochmals etwa 10 *ccm* Fluorwasserstoffsäure zugesetzt und auf dem Wasserbad abgeraucht. Der Gesamtgehalt an SiO_2 wurde zu 96,89% bestimmt.

Versuch 2. 1,0530 *g* von derselben Probe wie in Versuch 1 wurde geglüht. Gewichtsverlust 0,11%. Das erste Abrauchen ergab einen Gewichtsverlust von 90,11%, das zweite einen solchen von 96,85%.

Versuch 3. Die Analyse wurde mit einer anderen Probe durchgeführt, aber in derselben Weise wie 1 und 2. Das erste Abrauchen ergab 92,03%, das zweite 96,97% SiO_2.

Aus den hier angeführten Beispielen geht hervor, daß das direkte Abrauchen von Quarz ziemlich einfach verläuft und daß man mit relativ kleinen Mengen von Fluorwasserstoffsäure quantitative Werte erzielen kann. Die verwendete Menge von Fluorwasserstoffsäure ist aber zu groß, als daß man dieses Verfahren als Betriebsmethode verwenden könnte. Auffallend ist, daß während des Abrauchens der Quarz die ganze Zeit am Boden liegt, auch wenn er sehr gut gepulvert ist. Dadurch ist eine völlige Ausnutzung der Fluorwasserstoffsäure nicht möglich. Ich habe daher versucht, statt auf dem Wasserbad auf einer Eisenplatte

abzurauchen. Auf dieser geschieht das Abrauchen ganz anders als auf dem Wasserbad. Durch die direkte Erhitzung, die auf dem Boden der Platinschale konzentriert wird, entstehen in dem Tiegelinhalt Bewegungen, so daß der Quarz sich während des ganzen Abrauchens bewegt. Dies bewirkt, daß schon nach 45 Minuten alles in Lösung gegangen ist und eine klare Lösung vorliegt. (Enthält der Quarz größere Mengen von Al_2O_3, so entsteht aber ein Niederschlag von Aluminiumfluorid.) Dieses Arbeitsverfahren weist zwei große Vorteile auf. Erstens geht das Abrauchen sehr schnell, 2—3 Stunden statt 5—6. Zweitens braucht man so kleine Fluorwasserstoffsäuremengen, daß die Methode ohne weiteres als Betriebsanalysenmethode verwendbar ist. Ausgeführte Beleganalysen haben dies bestätigt.

Versuch 4. Drei parallele Analysen von demselben Gesteinspulver wurden ausgeführt. 1 *g* wurde eingewogen. Der Abstand auf dem wärmsten Teil der Platte wurde so gewählt, daß die Abrauchlösungen fast siedeten. Folgendes Resultat ergab sich nach dem ersten Abrauchen mit 15 *ccm* Fluorwasserstoffsäure: 98,12, 98,14 und 98,13%. Ein neuer Zusatz von Fluorwasserstoffsäure blieb ohne Einwirkung.

Diese Methode ist später verwendet worden, um täglich die Sandsteinlieferungen von Hardeberga in bezug auf Kieselsäure zu prüfen. Die meisten Analysen sind von dem Assistenten Herrn A. Gustafsson mit sehr großer Sorgfalt ausgeführt worden. Die Tabelle zeigt einige Resultate in % SiO_2. Jede Analyse wurde 2mal ausgeführt, und zwar oft unabhängig voneinander.

Tabelle (% SiO_2).

1	2	3	4	5	6	7	8	9
92,25	94,56	92,69	94,75	96,52	96,87	94,79	96,53	94,34
92,24	94,56	92,61	94,81	96,50	96,73	94,79	96,56	94,38
10	11	12	13	14	15	16	17	18
92,64	93,33	92,28	92,47	92,81	95,86	95,49	89,90	94,99
92,62	93,33	92,28	92,49	92,82	95,88	95,46	89,89	94,95

Weiter wurde ein Milchquarz von Burseryd in Småland, Schweden, in dieser Weise untersucht. Das Abrauchen ging sehr rasch und gut. Eisen konnte nicht nachgewiesen werden. Gefunden wurden 99,94 und 99,92% SiO_2.

Die gute Übereinstimmung der Doppelanalysen untereinander bürgt dafür, daß die Methode quantitative Werte liefert. Um dies besser beweisen zu können, habe ich eine Probe unter Aufschluß mit Soda analysiert während Herr Gustafsson eine Analyse durch Abrauchen ausführte. Dabei hat die von mir ausgeführte Aufschlußanalyse 96,26% SiO_2 und die „Abrauchanalyse" 96,29, bezw. 96,25% SiO_2 ergeben.

Zum Schluß will ich noch eine kleine Bemerkung machen. Da beim Abrauchen alle flüchtigen Bestandteile als SiO_2 berechnet werden, ist es, wie schon hervorgehoben worden ist, notwendig, die Probe vor dem Abrauchen zu glühen. Wenn es sich aber um Quarzite und dergl. handelt, die als flüchtige Bestandteile praktisch nur Wasser enthalten, und zwar in sehr kleinen Mengen im Mittel von 44 Bestimmungen von Hardebergaquarziten 0,51%: höchster Wert 0,88%, niedrigster Wert 0.23%. Diese Werte sind selbstverständlich von dem Kieselsäuregehalt abhängig. Wenn die Voraussetzung für die Verwendbarkeit der oben skizzierten Methode hoher SiO_2-Gehalt (kleiner Glühverlust) ist, läßt sich folgende Berechnung durchführen.

Wir können folgendes annehmen: a *g* der ungetrockneten Substanz werden eingewogen. Beim Glühen gehen b *g* weg. Beim Abrauchen gehen c *g* SiO_2 weg. Dann ist das Gewicht der geglühten Substanz (a—b) *g* und beim Abrauchen der ungetrockneten Probe geht (c + b) *g* $SiO_2 + H_2O$ weg.

Gehen wir also so vor, daß wir die Probe zuerst glühen und dann abrauchen (also so wie die hier angeführten Analysen ausgeführt worden sind), so finden wir:

$$\% \, SiO_2 = \frac{c \cdot 100}{a - b}.$$

Führen wir die Analyse dagegen so aus, daß wir die ungetrocknete Probe unmittelbar abrauchen, so finden wir nicht die SiO_2-Menge, sondern die Summe $SiO_2 + H_2O$, d. h. in diesem Fall (c + b) *g*.

Von betriebsanalytischem Gesichtspunkt wäre es aber vorteilhaft, das Abrauchen direkt ohne Glühen ausführen zu können, d. h. die Summe $SiO_2 + H_2O$ zu bestimmen und danach direkt die SiO_2-Mengen zu berechnen. Man muß dann das Verhältnis zwischen folgenden Ausdrücken untersuchen:

1). $\frac{(c + b) \cdot 100}{a} = \% \, SiO_2$ (durch Analyse der ungetrockneten Probe bestimmt).

2). $\frac{c \cdot 100}{a - c} = \% \, SiO_2$ (durch Analyse der getrockneten Probe bestimmt).

Wenn diese zwei Ausdrücke bei großem Wert für c und kleinem Wert für b praktisch gleich werden, könnte man die Bestimmung durch direktes Abrauchen der ungetrockneten Probe ausführen.

Das Verhältnis zwischen 1. und 2. wird annähernd gleich

$$1 + b\left(\frac{1}{c} - \frac{1}{a}\right),$$

falls c und a ziemlich gleich sind, d. h. wenn der Wert des Kieselsäuregehaltes hoch ist, wird das Verhältnis der beiden Werte praktisch gleich 1.

Wenn z. B. a = 1,0000, b = 0,0050, und c = 0,9500 ist, so ergibt sich nach der Formel 1) % SiO_2 = 95,50 und nach 2) 95,48. Ist a = 1,000, b = 0,0100 und c = 0,90000, so ergibt sich nach 1) % SiO_2 = 91,00 und nach 2) 90,91. Ich habe dieselbe Probe analysiert mit oder ohne Glühen. Die Berechnungen sind nach den Formeln 1) oder 2) ausgeführt und haben ergeben 94,95 und 94,99% SiO_2. Man kann also den Gehalt von SiO_2 direkt durch Bestimmung aus der Summe $SiO_2 + H_2O$ ermitteln, falls der Gehalt an Kieselsäure größer als 90% ist und der Gehalt an Feuchtigkeit nicht größer als 1,0% ist. Dabei wird selbstverständlich vorausgesetzt, daß neben Kieselsäure keine Bestandteile anwesend sind, die mit Schwefelsäure glühbeständige Verbindungen ergeben, wie z. B. Alkalien.

Zur Abscheidung von Mangan an der Quecksilberkathode.

Von

N. J. Chlopin[1]).

[Eingegangen am 25. Juni 1936.]

Bei der elektrolytischen Abscheidung an der Quecksilberkathode ist das Verhalten des Mangans von großem Interesse, da die Aluminiumbestimmung als Oxychinolat von der in der Lösung verbleibenden Menge Mangan abhängt.

In der Literatur finden sich darüber widersprechende Angaben. In dem Buche von G. E. F. Lundell, J. I. Hoffmann und H. A. Bright[2]) lesen wir, daß man die Hauptmenge des Mangans zusammen mit Eisen, Nickel, Kobalt, Kupfer, Molybdän usw. aus einer verdünnten schwefelsauren Lösung bei Anwendung einer Quecksilberkathode elektrolytisch entfernen kann; dabei scheidet sich das Mangan als Dioxydhydrat an der Anode ab, während sich die anderen Elemente an der Quecksilberkathode abscheiden.

Victoria M. Zwenigorodskaja[3]) weist in ihrer, dieser Frage gewidmeten Arbeit nach, daß das Mangan wohl teilweise an der Quecksilberkathode abgeschieden wird, in bedeutender Menge aber in der Lösung verbleibt. Edgar F. Smith[4]) bemerkt in seinem Buche, daß Th. M. Drown den Gedanken von Wolcott Gibbs, Metalle als Amalgame mit der Quecksilberkathode zu fällen, durchgeführt hat. Hierbei begegneten Th. M. Drown und A. G. Mc Kenna bei der Trennung des Eisens von Aluminium und Phosphorsäure keinen Schwierigkeiten, erzielten jedoch bei der Abtrennung des Mangans keine befriedigenden Resultate.

---

[1]) Aus dem Russischen übersetzt von W. Dehio. — [2]) Chemical Analysis of Iron and Steel (1934). — [3]) Diese Ztschrft. **100**, 267 (1935). — [4]) Elektrochemische Analyse (1895).

Da ich die Elektrolyse mit der Quecksilberkathode bei der Bestimmung von Aluminium in Stählen anwenden wollte, beschloß ich, zuerst das Verhalten des Mangans in diesem Prozeß zu studieren. Zur Elektrolyse benutzte ich eine Apparatur nach dem Typus von A. D. Melaven[1]). Der Durchmesser der Gefäße betrug 60 *mm* und der Fassungsraum etwa 200—250 *ccm*.

Zur Untersuchung diente das Stahlmuster Nr. 4439 mit einem Mangangehalt von 11,35%. Die Einwagen betrugen je 0,5 *g*, so daß der absolute Mangangehalt der Lösung jeweils 0,0567 *g* Mangan entsprach.

Die Einwagen löste ich in 25 *ccm* verdünnter Schwefelsäure (1:5), oxydierte mit Salpetersäure (D 1,2), verjagte die Stickoxyde durch Kochen, setzte 30 *ccm* Wasser zu und neutralisierte mit Ammoniak bis zum Ausfallen geringer Mengen von Hydroxyden: den geringen Niederschlag brachte ich durch Zugabe von 5 *ccm* Schwefelsäure (1:5) wieder in Lösung und gab die Lösung in das Elektrolysiergefäß. Das Volumen der Lösung betrug dabei 75 *ccm*, die Stromstärke 2,5 Amp., die Dauer der Elektrolyse 2—2,5 Stunden und der Säuregehalt nicht mehr als 0,6 n-Schwefelsäure.

Indem ich zuerst 2 Stunden elektrolysierte, prüfte ich anfangs alle 30 Minuten die Lösung qualitativ auf die Anwesenheit von Mangan, indem von ihr einige Tropfen mit Ammonpersulfat und Silbernitrat versetzt wurden. Im Verlaufe der ersten $1^1/_2$ Stunden erhielt ich positive Reaktionen. Zu Ende der Elektrolyse (negative Eisenreaktion) konnte das Mangan nur mit Hilfe der Soda-Salpeterschmelze nachgewiesen werden.

Erste Abänderung. Zur quantitativen Bestimmung des nach der Elektrolyse in der Lösung verbliebenen Mangans wurde eine Probe des Stahles in der gegebenen Weise elektrolysiert, und zum Ende der Elektrolyse wurden 3 Tropfen 30%iges Wasserstoffsuperoxyd zugegeben. Das Mangan wurde dann in der Lösung nach Beendigung der Elektrolyse maßanalytisch nach Edgar F. Smith bestimmt, wobei folgende Werte erhalten wurden:

I 0,00325 *g*
II 0,0024 *g*
III 0,0028 *g*.

Um den Einfluß der Stromstärke auf das Verhalten des Mangans bei diesem Prozeß aufzuklären, führte ich die Elektrolyse mit einer Stromstärke von 4,5 Amp. *(zweite Abänderung)* und 2,5 Amp. an der Zelle *(dritte Abänderung)* aus. Im ersten Falle betrug die Zeitdauer 1 Stunde 30 Minuten und im zweiten Falle 2 Stunden. Während der Dauer der Elektrolyse wurde tropfenweise 30%iges Wasserstoffsuperoxyd zugegeben, um das Mangansuperoxyd von der Anode zu entfernen. Nach Beendigung der

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **83**, 131 (1931).

Versuche wurde das in der Lösung verbliebene Mangan wieder nach der Methode von Smith bestimmt.

Bei Anwendung einer Stromstärke von 4,5 Amp. verblieb Mangan in der Lösung:

I 0,0067 *g*
II 0,0062 *g*.

Bei einer Stromstärke von 2,5 Amp. dagegen:

III 0,0072 *g*
IV 0,0055 *g*.

Somit bewirkt eine Veränderung der Stromstärke in den genannten Grenzen keine nennenswerte Veränderung des in der Lösung verbleibenden Mangans, da die Schwankungen dabei zu gering sind. Die absolute, in der Lösung verbliebene Menge Mangan erwies sich aber als bedeutend geringer als in den oben erwähnten Versuchen von Victoria M. Zwenigorodskaja, die Permanganatlösung verwendete und mit Reduktion Werte von 0,0164 bis 0,0195 *g* und ohne Reduktion solche von 0,0223 bis 0,0254 *g* erhielt.

Edgar F. Smith hat nachgewiesen, daß Weinsäure, Oxalsäure und Milchsäure die Bildung von Mangansuperoxyd bei der Elektrolyse verhindern, und gezeigt, daß die Trennung des Kupfers von Mangan in phosphorsaurer Lösung ausgeführt wird. So hat er z. B. 0,1770 *g* Kupfer und 0,1500 *g* Mangan, beide als Sulfate, in Gegenwart von 30 *ccm* Natriumphosphatlösung (D 1,04) und 10 *ccm* Phosphorsäure (D 1,347) mit 150 *ccm* Wasser verdünnt und elektrolysiert. Das an der Netzkathode abgeschiedene Cu betrug dabei 0,1765 *g*, Mangan schied sich nicht an der Anode ab.

Danach läßt sich voraussetzen, daß die genannten Säuren, da sie die Bildung von Mangansuperoxyd verhindern, die Fällung des Mangans an der Quecksilberkathode begünstigen werden. Zur Klärung dieser Frage habe ich dasselbe Muster manganhaltigen Stahls Nr. 4439 zu Versuchen mit verschiedenen Abänderungen benutzt.

Vierte Abänderung. Das bei der Neutralisation ausfallende Ferrihydroxyd wurde mit 5 *ccm* Schwefelsäure (1:5) in Lösung gebracht. Die Stromstärke betrug 2,5 Amp., die Dauer der Elektrolyse 2 Stunden 20 Minuten; während der Elektrolyse wurden 15—20 *ccm* 30%iges Wasserstoffsuperoxyd und 2 *ccm* Phosphorsäure (D 1,7) zugegeben.

Fünfte Abänderung. Derselbe Stahl und dieselbe Ausführung, doch wurden 0,005 *g* Al als Alaunlösung und 7 *ccm* Phosphorsäure (D 1,7) zugefügt.

Sechste Abänderung. a) Derselbe Stahl, wobei die Ausfällung von Eisenhydroxyd unter Erwärmung mit 5 *ccm* Phosphorsäure (D 1,4) in Lösung gebracht wurde und wobei ferner 15 *ccm* Dinatriumphosphatlösung (D 1,04) zugegeben wurden. Aluminium wurde nicht zugesetzt, wohl aber

Wasserstoffsuperoxyd. b) Dieselben Bedingungen wie bei a), nur wurden 0,005 *g* Aluminium in Form von Alaunlösung zugegeben. Die Dauer der Elektrolyse betrug 2 Stunden (bis zur negativen Eisenreaktion); auch wurde Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt.

Siebente Abänderung. An Stelle von Phosphorsäure und Natriumphosphat wurden 5 *ccm* 20%ige Weinsäurelösung zugefügt, die übrigen Bedingungen wie vorher. Dauer: 2 Stunden 10 Minuten.

In allen Fällen, bei denen Phosphorsäure oder Phosphorsäure und Natriumphosphat oder Weinsäure zum Elektrolyten zugegeben wurden, schied sich kein Mangansuperoxyd an der Anode ab. Desgleichen läßt es sich leicht durch Wasserstoffsuperoxyd von der Anode ablösen und verbleibt als bräunlicher Niederschlag in der Lösung. In Gegenwart von Phosphorsäure und Weinsäure wurde die Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd aufgehellt, während sich sonst während der Elektrolyse eine Trübung bildete.

Die Resultate der Versuche sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt. Die Bestimmung des in der Lösung verbliebenen Mangans erfolgte nach der maßanalytischen Methode von Edgar F. Smith.

Tabelle I.

	Nach der Elektrolyse in der Lösung gefundenes Mangan						
Mn-Gehalt	I	II	III	IV	V	VI	VII
g	*g*	*g*	*g*	*g*	*g*	*g*	*g*
0,0567	0,0033	0,0067	0,0072	0,0061	0,0083	a) 0,0009	0,0028
	0,0024	0,0062	0,0055	0,0048	0,0072	0,0016	0,0027
	0,0028					b) 0,0008	
						0,0014	

Aus der Zusammenstellung der Resultate sieht man, daß bei der Elektrolyse von Stählen mit einer Quecksilberkathode nur sehr geringe Mengen Mangan in der Lösung verbleiben. Diese Mengen lassen sich noch durch Zugabe eines Gemisches von Phosphorsäure und Natriumphosphat herabsetzen, wobei allerdings eine restlose Entfernung des Mangans nicht erreicht wurde. Aus den erhaltenen Resultaten kann man jedoch den Schluß ziehen, daß bei der Elektrolyse von Stählen unter Anwendung einer Quecksilberkathode der Mangangehalt der Lösung auf so geringfügige Mengen herabgesetzt werden kann, daß dieselben keinen Einfluß mehr auf eine Bestimmung des Aluminiums, z. B. als Oxychinolat in essigsaurer Lösung, ausüben. Jedenfalls dürften sich Bedingungen finden lassen, unter denen sich eine restlose Abscheidung des Mangans an der Quecksilberkathode erreichen läßt; diese sind in dem Säuregehalt der Lösung während der Elektrolyse zu suchen.

Eine neue Methode und ein neuer Apparat zur Bestimmung des spezifischen Gewichts von Flüssigkeiten.

Von

Ing. Dr. **J. Ciochina.**

Conferentiar an der Universität in Jassy.

[Eingegangen am 3. August 1936.]

Das Prinzip.

Der Apparat[1]) besteht aus zwei U-förmigen Röhren (Abb. 23) A und B, die einen inneren Durchmesser von etwa 2 *mm* haben. In A wird destilliertes Wasser etwa bis zum Niveau cc_1, in B die zu untersuchende Flüssigkeit bis zu einem Niveau bb_1 abgesaugt.

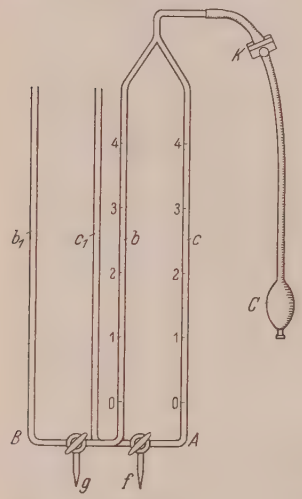


Abb. 23.

Wenn wir einen und denselben Druck mit der Kautschukbirne C in A und B hervorrufen, so werden die Flüssigkeitssäulen c0 und b0 umgekehrt proportional ihren spezifischen Gewichten sinken, d. h. die Flüssigkeit mit dem höheren spezifischen Gewicht wird weniger sinken.

Die mathematische Ableitung.

Wenn wir annehmen, daß die Wassersäule von c bis d sinkt, die Lösungssäule von b bis a, so ist

$$\frac{cd}{ba} = \frac{d_1}{d} \quad \ldots\ldots\ldots (1)$$

In dieser Gleichung bedeutet d_1 das spezifische Gewicht der zu untersuchenden Lösung, d das spezifische Gewicht des Wassers. cd und ba sind auf einer Millimeterskala abzulesen.

Bei weiterer mathematischer Behandlung ergibt sich

$$d_1 = \frac{cd}{ba} \cdot d \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$

Ist im allgemeinen $cd = h$ und $ca = h_1$, so erhalten wir die folgende Gleichung:

$$d_1 = \frac{h}{h_1} \cdot d \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (3)$$

in der h die Höhendifferenz des destillierten Wassers ist, h_1 die Höhendifferenz der Lösung, d das spezifische Gewicht des destillierten

[1]) Siehe auch diese Ztschrft. **98**, 416 (1934). Der Apparat ist nicht patentiert.

Wassers bei Zimmertemperatur[1]) und d_1 das spezifische Gewicht der Lösung.

Die Ausführung der Bestimmung.

Durch den Dreiweghahn f wird das destillierte Wasser ein für allemal angesaugt. (Das Wasser soll mehrmals destilliert und wenigstens einmal über Kaliumpermanganat destilliert werden.) Durch den Dreiweghahn g wird die Lösung angesaugt. Die Hähne müssen tadellos schließen! Das obere Niveau des Wassers und der Lösung wird auf das Genaueste, mit Nonius abgelesen. Dann wird der Druck hervorgerufen, sodaß die Flüssigkeitssäulen absinken; die Klemme k wird sofort geschlossen, und nach einigen Sekunden werden die Hähne f und g gleichzeitig schräg gestellt, derart, daß die zwei Zweige jeder Säule für sich getrennt sind und keine Verbindung mit den anderen zwei Wegen des Hahnes haben; dann wird die Klemme K wieder geöffnet.

Es wird wieder abgelesen, um h_1 und h festzustellen. Die Ergebnisse sind in Formel 3 einzusetzen. Das spezifische Gewicht des Wassers d wird bei derjenigen Temperatur angenommen, bei der wir das spezifische Gewicht der Lösung (d_1) bestimmen wollen. Unsere Formel gestattet die Bestimmung der spezifischen Gewichte der Flüssigkeiten durch Berechnung bei allen möglichen Temperaturen, wenn wir das Verhältnis $\frac{h}{h_1}$ kennen.

Selbstverständlich ist es notwendig, daß während der Bestimmung Wasser und Lösung dieselbe Temperatur haben.

Die Formel 3 ist anwendbar, wenn wir statt des Drucks in den zwei U-förmigen Röhren Unterdruck hervorrufen.

Vergleichende Untersuchungen.

Wir haben verschiedene Oxalsäure-, Schwefelsäure- und Benzin-Leuchtöllösungen vorbereitet. Das spezifische Gewicht dieser Lösungen wurde mit der Mohr-Westphalschen Waage und mit Pyknometer sorgfältig bestimmt. Die erzielten Ergebnisse sind in drei Tabellen (S. 110/111) mitgeteilt.

Die Vorteile der Methode und des Apparates.

1. Es wird mit von Luftblasen befreiten Flüssigkeiten gearbeitet.

2. Da der Apparat in sehr kleinen Dimensionen hergestellt werden kann, so besteht die Möglichkeit, mit sehr kleinen Mengen Flüssigkeit zu arbeiten.

3. Die Methode ist rasch, einfach, leicht ausführbar und sehr genau.

---

[1]) Tabellen mit dem spezifischen Gewicht des Wassers von $0-100^0$ finden sich in allen einschlägigen Werken, z. B. Chemiker-Kalender 1936, I. Tabelle 13, S. 45.

4. Der Apparat ist leicht auszuspülen und infolgedessen für Serienarbeiten sehr geeignet.

5. Da man mit ihm sowohl die Vakuummethode, als auch die Druckmethode ausführen kann, läßt sich der Apparat bei flüchtigen und nichtflüchtigen Flüssigkeiten verwenden.

6. Korrekturen wegen der Temperatur oder der Ausdehnung des Gases sind nicht erforderlich.

Tabelle I.
Oxalsäure.

Nr.	Mit der Mohr-Westphalschen Waage D/15° C	Pyknometermethode D/15° C	Ciochina-Methoden Vakuummethode[1]) D/15° C	Ciochina-Methoden Druckmethode D/15° C	Bemerkung
1	1,0098	1,0094	1,0096	1,0093	Man erzielt sehr gut übereinstimmende Werte.
2	1,0156	1,0155	1,0157	1,0152	
3	1,0070	1,0074	1,0078	1,0073	
4	1,0089	1,0084	1,0086	1,0080	
5	1,0081	1,0085	1,0088	1,0083	
6	1,0090	1,0095	1,0097	1,0094	
7	1,0090	1,0098	1,0098	1,0098	
8	1,0289	1,0283	1,0285	1,0285	
9	1,0267	1,0252	1,0260	1,0255	

Tabelle II.
Schwefelsäure.

Nr.	Mit der Mohr-Westphalschen Waage D/15° C	Pyknometermethode D/15° C	Ciochina-Methoden Vakuummethode[1]) D/15° C	Ciochina-Methoden Druckmethode D/15° C	Bemerkung
1	1,1877	1,1881	1,1883	1,1879	Man erzielt sehr gut übereinstimmende Werte.
2	1,4398	1,4390	1,4391	1,4390	
3	1,1847	1,1849	1,1850	1,1848	
4	1,2009	1,2001	1,2004	1,2001	
5	1,4090	1,4106	1,4109	1,4103	
6	1,7495	1,7496	1,7497	1,7494	
7	1,5820	1,5837	1,5839	1,5835	
8	1,6771	1,6776	1,6776	1,6772	
9	1,5569	1,5575	1,5577	1,5573	
10	1,8007	1,8008	1,8009	1,8006	

[1]) Siehe diese Ztschrft. **98**, 416 (1934).

Tabelle III.
Benzin und Leuchtöl.

Nr.	Mit der Mohr-Westphalschen Waage D/15° C	Pyknometermethode D/15° C	Ciochina-Methoden Vakuummethode[1]) D/15° C	Ciochina-Methoden Druckmethode D/15° C	Bemerkung
1	0,7102	0,7100	0,7093	0,7102	Bei flüchtigen Flüssigkeiten ist die Druckmethode die geeignetste.
2	0,7304	0,7311	0,7300	0,7314	
3	0,7202	0,7198	0,7191	0,7199	
4	0,7406	0,7411	0,7400	0,7411	
5	0,7222	0,7233	0,7229	0,7234	
6	0,7708	0,7700	0,7694	0,7700	

Eine neue konduktometrische Methode zur Bestimmung von Selenocyaniden.

Von

Raluca Ripan-Tilici.

Aus dem Laboratorium für anorganische und analytische Chemie der Universität zu Cluj, Rumänien.

[Eingegangen am 22. Juni 1936.]

In einer früheren Veröffentlichung wurde von mir[2]) gezeigt, daß man das Selenocyanid-Ion dank dem großen Potentialsprung (120 MV), der bei der Bildung von $Hg(SeCN)_2$ auftritt, mit großer Genauigkeit potentiometrisch bestimmen kann. Die Reaktion, die der Bestimmung zugrunde liegt, wird durch folgende Gleichung dargestellt:

$$Hg(ClO_4)_2 + 2\,KSeCN = Hg(SeCN)_2 + 2\,KClO_4.$$

Die konduktometrische Untersuchung führte uns zu der Feststellung, daß die Reaktion sich genau so gut zur konduktometrischen Titration der Selenocyanreste eignet. Diese neue Methode wird unter denselben vorteilhaften Bedingungen ausgeführt und ist ebenso genau wie das Verfahren, das auf der Bildung von Silberselenocyanid beruht.

Beim Zufügen der $Hg(ClO_4)_2$-Lösung zur Alkaliselenocyanidlösung tritt eine Abnahme der Leitfähigkeit ein, die Lösung bleibt weiter klar. Es bilden sich Komplexverbindungen des Quecksilbers mit den Selenocyanidresten. Bei weiterem Zufügen des Reagenses entsteht eine Opalescenz infolge Bildung eines mikrokrystallinischen Niederschlages von

[1]) a. a. O. — [2]) Diese Ztschrft. **105**, 410 (1936).

$Hg(SeCN)_2$, was ein leichtes Ansteigen der Leitfähigkeit zur Folge hat. Die Leitfähigkeit steigt leicht mit dem Hinzufügen des Reagenses, dessen Überschuß aber zeigt eine plötzliche gewaltige Steigerung an.

Man erhält so eine Kurve mit zwei Knickpunkten; der erste Knickpunkt entspricht einer löslichen Komplexverbindung, der zweite zeigt die quantitative Bildung des $Hg(SeCN)_2$-Niederschlags an. Es ist zu bemerken, daß der erste Knickpunkt nicht immer derselben Menge des zugefügten Reagenses entspricht; sein Auftreten hängt von der Verdünnung ab, weil sich je nach der Konzentration der Lösung die zwei Komplex-Ionen

$$[Hg(SeCN)_4]'' \text{ oder } [Hg(SeCN)_3]'$$

in verschiedenen Mengenverhältnissen bilden.

Das Viergruppen-Komplex-Ion bildet sich, wenn man die Titration in konzentrierter Lösung ausführt, das Dreigruppen-Komplex-Ion aber in verdünnter Lösung. Was die konduktometrische Titration anbetrifft,

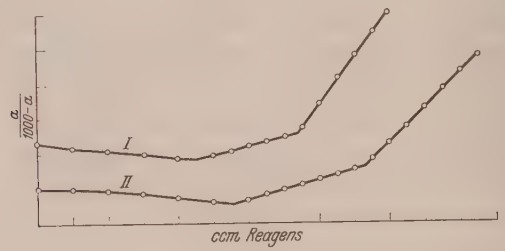


Abb. 24.

interessiert uns der zweite Knickpunkt, der die quantitative Bildung des $Hg(SeCN)_2$-Niederschlags anzeigt. Der erste Knickpunkt dagegen zeigt analytisch kein Interesse, da er zu sehr von den Arbeitsbedingungen abhängt.

Bei der vorgenommenen elektrometrischen Untersuchung stellten wir sowohl potentiometrisch als auch konduktometrisch das Vorhandensein der zwei Komplex-Ionen fest. Die von uns vorgeschlagene konduktometrische Methode ist schneller und genau, einerseits weil die Kurven beim Schnittpunkt einen spitzen Winkel bilden, andererseits weil die Leitfähigkeit sofort beim Hinzufügen des Reagenses konstant bleibt.

Einen bequemen Überblick über die Ergebnisse zweier Titrationen geben die Kurven der Abb. 24. Als Abszissen sind die zugefügten Mengen Reagenslösung, als Ordinaten die Werte $\frac{a}{1000-a}$ aufgezeichnet.

Im Laufe der Titration fügt man bis zum Erscheinen des Niederschlags Reagens in großer Menge zu, nachher immer weniger. Nach

dem Umrühren nimmt die Leitfähigkeit sofort einen konstanten Wert an, so daß kein Zeitverlust entsteht.

Alle konduktometrischen Titrationen wurden nach dem gewöhnlichen Abhörverfahren ausgeführt.

Die $Hg(ClO_4)_2$-Lösung wurde nach I. M. Kolthoff[1]) hergestellt, der Titer potentiometrisch mit Kaliumjodid[2]) ermittelt; die Kontrollanalyse wurde potentiometrisch mit $AgNO_3$[3])- und $Hg(ClO_4)_2$[4])-Lösung ausgeführt.

Aus den Tabellen kann man die Genauigkeit der von uns vorgeschlagenen Methode ersehen, ebenso das schon oben Erwähnte, und zwar liegt für die in konzentrierter Lösung ausgeführte Titration der erste Knickpunkt mehr bei dem Verhältnis 1:2 (Abb. 24, S. 112, Kurve II), für die in verdünnter Lösung bei dem Verhältnis 2:3 (Kurve I).

Tabelle I.
Titration von 0,08684 *g* KSeCN.

ccm $Hg(ClO_4)_2$-Lösg. T = 0,042645 *g* Hg	$\frac{a}{1000-a}$	
0	9268	
0,2	9194	
0,4	9011	
0,6	9832	
0,8	8797	
1,0	8868	Niederschlag
1,1	9011	
1,2	9157	
1,3	9305	
1,4	9455	
1,5	1,0161	
1,6	1,0877	
1,7	1,1598	
1,8	1,2272	
1,9	1,2936	
2,0	1,3474	

Erster Knickpunkt: 0,94 *ccm*
Zweiter Knickpunkt: 1,41 *ccm*
(berechnet 1,415 *ccm*).

Tabelle II.
Titration von 0,09369 *g* KSeCN.

ccm $Hg(ClO_4)_2$-Lösg. T = 0,042645 *g* Hg	$\frac{a}{1000-a}$	
0	1,0040	
0,2	9920	
0,4	9763	
0,6	9608	
0,8	9493	
1,0	9455	Niederschlag
1,1	9608	
1,2	9763	
1,3	9920	
1,4	1,0121	
1,5	1,0325	
1,6	1,0790	
1,7	1,1369	
1,8	1,2026	
1,9	1,2727	
2,0	1,3256	
2,1	1,3866	

Erster Knickpunkt: 0,835 *ccm*
Zweiter Knickpunkt: 1,525 *ccm*
(berechnet 1,527 *ccm*).

[1]) Konduktometrische Titrationen, S. 65 (1923). — [2]) Erich Müller, Die elektrometrische (potentiometrische) Maßanalyse, 4. Aufl., S. 111 (1926). — [3]) Diese Ztschrft. **94**, 331 (1933). — [4]) Diese Ztschrft. **105**, 410 (1936).

Tabelle III.
Titration von 0,09369 *g* KSeCN.

ccm $Hg(ClO_4)_2$-Lösg. T = 0,042645 *g* Hg	$\frac{a}{1000-a}$	
0	9881	
0,2	9763	
0,4	9608	
0,6	9493	
0,8	9380	
1,0	9417	Niederschlag
1,1	9569	
1,2	9724	
1,3	9881	
1,4	1,0040	
1,5	1,0243	
1,6	1,0661	
1,7	1,1231	
1,8	1,1930	
1,9	1,2573	
2,0	1,3095	
2,1	1,3753	

Erster Knickpunkt: 0,84 *ccm*
Zweiter Knickpunkt: 1,525 *ccm*
(berechnet 1,527 *ccm*).

Tabelle IV.
Titration von 0,11435 *g* KSeCN.

ccm $Hg(ClO_4)_2$-Lösg. T = 0,042645 *g* Hg	$\frac{a}{1000-a}$	
0	1,0000	
0,2	9960	
0,4	9881	
0,6	9802	
0,8	9685	
1,0	9569	
1,2	9331	Niederschlag
1,3	9685	
1,4	9802	
1,5	9920	
1,6	1,0080	
1,7	1,0202	
1,8	1,0325	
1,9	1,0619	
2,0	1,1142	
2,1	1,1645	
2,2	1,2173	
2,3	1,2727	
2,4	1,3256	

Erster Knickpunkt: 1,14 *ccm*
Zweiter Knickpunkt: 1,86 *ccm*
(berechnet 1,864 *ccm*)

Kalium-Nachweis mit Traubensäure.

Von

L. Szebellédy und J. Jónás.

Mitteilung aus dem I. Chem. Institut der Kgl. Ungarischen Pázmány Péter-Universität zu Budapest (Direktor: Prof. publ. ord. Dr. T. Széki).

[Eingegangen am 24. Juli 1936.]

Der Nachweis von Kalium in Form von Kaliumhydrotartrat ist ein altbekanntes Verfahren und wird auch heute noch oft angewendet. Jeder Analytiker kennt aber die Erscheinung, daß insbesonders die sehr verdünnte Lösung des Kaliumhydrotartrats äußerst leicht im Zustand der Übersättigung verbleibt und der Niederschlag erst nach längerer Zeit anfängt auszukrystallisieren. Um den Zustand der Übersättigung aufzuheben, nimmt man gewöhnlich einen mechanischen Eingriff vor: kräftiges Schütteln des Reagensglases oder Reiben der Wand mit einem

Glasstab. Das Ungarische Arzneibuch schreibt vor, daß die auf Kalium zu untersuchende Lösung nach Hinzufügen von Natriumacetat an Stelle von Weinsäurelösung mit gepulverter krystallisierter Weinsäure versetzt werden soll in der Annahme, daß die käufliche Weinsäure Kaliumhydrotartratspuren enthält und dadurch die übersättigte Lösung mit winzigen Kaliumhydrotartratkrystallen sozusagen impft: die Impfkrystalle wirken dann in der bekannten Weise als Krystallisationszentren.

Zum Nachweis des Kaliums in Form von Kaliumhydrotartrat wird im allgemeinen die gewöhnliche oder rechtsdrehende Weinsäure angewendet. Wir stellten Versuche an, um zu untersuchen, ob die Traubensäure (das äquimolare Gemisch der rechtsdrehenden und linksdrehenden Weinsäure) zum Nachweis des Kaliums vorteilhafter sei als die rechtsdrehende Weinsäure, besonders im Hinblick auf die Erscheinung der Übersättigung.

Zu diesem Zweck führten wir die Reaktion mit verschieden konz. Lösungen nach der Vorschrift des Ungarischen Arzneibuches durch, d. h. wir versetzten 10 *ccm* der zu untersuchenden Lösung mit 0,5 *g* Natriumacetat, dann streuten wir in die eine Serie 0,5 *g* rechtsdrehende (d), in die andere Serie 0,5 *g* razemische (d, l) pulverisierte Weinsäure und schüttelten den Inhalt der Reagensgläser energisch. Mit Rücksicht darauf, daß die Löslichkeit des Kaliumhydrotartrats stark von der Temperatur abhängig ist, hielten wir die Reagensgläser in einem Wasserbad ständig auf 19° C, damit die bei den verschiedenen Weinsäuren gefundenen Versuchsergebnisse vergleichbar waren.

Zunächst bereiteten wir eine Stammlösung aus Kaliumchlorid „pro analysi", welche in 500 *ccm* 4,5 *g* KCl enthielt, also im *ccm* 4,7 *mg* $K^{\cdot}$. Aus dieser Stammlösung maßen wir nun in gleichgroße Reagensgläser je 1 *ccm* (= 4,7 *mg* $K^{\cdot}$), 0,5 *ccm* (= 2,3 *mg* $K^{\cdot}$), endlich 0,2 *ccm* (= 0,9 *mg* $K^{\cdot}$) ein und ergänzten die Flüssigkeitsmenge in jedem Fall auf 10 *ccm*.

Wenn 10 *ccm* Flüssigkeit 1 *ccm* Stammlösung enthielten (= 4,7 *mg* $K^{\cdot}$), beobachteten wir bei den oben beschriebenen Versuchsumständen sowohl bei Zugabe von rechtsdrehender Weinsäure als auch bei Zugabe von Traubensäure nach Schütteln der Flüssigkeit sofort starke Trübung und Anfänge der Krystallbildung.

Bei den nächsten Versuchsserien enthielten 10 *ccm* Flüssigkeit 0,5 *ccm* Stammlösung (= 2,3 *mg* $K^{\cdot}$): wir stellten immer fünf Parallelversuche an und erhielten die in der Tabelle S. 116 mitgeteilten Ergebnisse.

Bei Anwendung von Traubensäure tritt die Abscheidung des Niederschlags rascher ein, die Menge des Niederschlags ist größer und das Krystallisationsvermögen ist ebenfalls größer. Es ist also zweckmäßiger, den Nachweis des Kaliums in Form von Kaliumhydrotartrat mit Hilfe von Traubensäure durchzuführen, da die unangenehmen Übersättigungserscheinungen wegfallen.

	d-Weinsäure	Traubensäure
Sofort	Unverändert	Schwache Trübung
Nach 1 Minute	Unverändert	Trübung
Nach 5 Minuten ...	Kaum bemerkbare Trübung	Starke Trübung
Nach 10 Minuten ..	Schwache Trübung	Viele kleine Krystalle
Nach 20 Minuten ...	Am Boden des Reagensglases wenig Krystalle	Die ganze Flüssigkeit voller schwebender Krystalle, am Boden des Reagensglases viel Niederschlag

Es trat nun der Zweifel auf, ob nicht etwa die angewendete Traubensäure mehr Kaliumhydrotartrat enthielt, als die angewendete d-Weinsäure und dadurch die Übersättigung der Lösung verhinderte.

Um dies zu entscheiden, verbrannten wir je 1 *g* der Traubensäure und der rechtsdrehenden Weinsäure in einer Platinschale, jedoch blieb in keinem Fall ein wägbarer Rückstand, so daß sich diese Annahme als grundlos erwies. Die Erscheinung, daß das mit Traubensäure erhaltene Kaliumhydrotartrat keine Übersättigung aufweist, ist vielleicht dadurch zu erklären, daß die sauren Kaliumsalze der rechtsdrehenden und der linksdrehenden Weinsäure gegenseitig den Übersättigungszustand aufheben.

Endlich führten wir Versuche durch, in denen 10 *ccm* Flüssigkeit 0,2 *ccm* Stammlösung, d. h. 0,9 *mg* Kalium enthielten. Es war sowohl bei den razemisch-weinsauren Proben wie auch bei den rechtsdrehend-weinsauren Proben weder sofort, noch nach 5 Minuten eine Veränderung zu beobachten. Die rechtsdrehend-weinsauren Proben blieben auch fortan unverändert, dagegen wiesen die razemisch-weinsauren Proben nach 10 Minuten bei zwei unter den fünf Parallelversuchen eine kaum wahrzunehmende Trübung auf. Daraus folgt, daß die Anwendung der Traubensäure die Empfindlichkeit der Reaktion kaum steigert, nur die Übersättigungserscheinungen fallen weg. Wir stellten auch Versuche zur Bestimmung der Löslichkeit des mit razemischer Weinsäure und des mit rechtsdrehender Weinsäure erhaltenen Niederschlags an, woraus sich ebenfalls ergab, daß sich die Löslichkeiten der beiden Niederschläge kaum voneinander unterscheiden.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

H. Brückner. R. Klockmann.

Dichte. Für Dichtebestimmungen sehr geringer Flüssigkeitsmengen haben G. R. Clemo und A. Mc Quillen[1]) ein

[1]) Journ. of Chem. Soc. (London) 1935, S. 1220.

Mikropyknometer verwendet, dessen Maße aus Abb. 25 ersichtlich sind. Das Röhrchen wird vollkommen mit der Flüssigkeit gefüllt und etwa 0,2° unter Raumtemperatur abgekühlt. Man tupft den geringen an den beiden Enden befindlichen Flüssigkeitsüberschuß sorgfältig ab und wägt das Gerät auf einer Mikrowaage. Für die Durchführung einer Bestimmung genügen etwa 2—3 *mg* der Substanz.

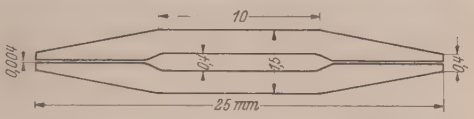


Abb. 25.

Zur Bestimmung des spezifischen Gewichts fester Körper hat J. Bobin[1]) folgende Methode angewendet. Nach Eintauchen des zu untersuchenden Körpers bestimmt man den Anstieg der Flüssigkeitssäule durch Spitzenablesung, indem man eine am unteren Ende mit einer Spitze versehene Spindel herabdreht, bis diese die Flüssigkeitsoberfläche gerade berührt. Die Flüssigkeitshöhe ergibt sich direkt aus der Zahl der eingedrehten Spindelwindungen. Die Eichung des Geräts erfolgt am besten mit Kugellagerkugeln, deren Durchmesser nach bekannten Methoden sehr genau bestimmt werden kann.

Für die Dichtebestimmung kleiner Krystalle haben J. D. Bernal und D. Crowfoot[2]) die Anwendung der Schwebemethode in folgender Ausführungsform vorgeschlagen. 0,05 *mg* der Substanz oder weniger werden in einer geeigneten Flüssigkeit in einem schmalen Proberöhrchen suspendiert; etwa 2 Minuten lang mit 2000—4000 Umdrehungen/min zentrifugiert. Der Flüssigkeit wird nunmehr eine zweite langsam zugesetzt, bis die Kryställchen beim Zentrifugieren in der Schwebe bleiben. Nach dieser Methode wurde beispielsweise die Dichte von Vitamin-B_1-hydrochlorid in einem Gemisch von Xylol und Bromnaphthalin zu $D = 1{,}403 \pm 0{,}003$ und damit dessen Molekulargewicht zu 351 ± 8 bestimmt, die der bei der Dehydrierung mit Selen aus Cholsäure, Cholesterin, Ergosterin, bezw. Phytosterin gebildeten ungesättigten Kohlenwasserstoffe zu folgenden Werten: $C_{21}H_{16}$ $1{,}244 \pm 0{,}002$; $C_{25}H_{24}$ $1.195 \pm 0{,}003$, Mol.-Gew. 327 ± 7; $C_{26}H_{26}$ $1{,}158 \pm 0{,}003$, Mol.-Gew. 341 ± 5; $C_{27}H_{28}$ $1{,}135 \pm 0{,}002$.

Ein Pyknometer von hoher Genauigkeit haben J. M. Clavera und F. M. Martin[3]) beschrieben. Dieses besteht aus einer Glaskugel von etwa 34 *ccm* Fassungsvermögen mit angesetzter Capillare von 0,5 *mm* Weite und einem Gesamtgewicht von etwa 8 *g*. Die Dichtebestimmung mit diesem Gerät soll bei einer Gewichtsdifferenz von 0,4 *mg*, 2 *mm* Abweichung des Endes des Flüssigkeitsfadens in der Capillare oder 0,1° Temperaturänderung noch bis auf 12 Einheiten in der sechsten Dezimale möglich sein. Einzelheiten über die Füllung des Pyknometers durch Ansaugen der Flüssigkeit mit einem Niveaurohr sind in der Originalarbeit zu finden.

[1]) Chim. et Ind. **32**, 270 (1934). — [2]) Nature **134**, 809 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 723 (1935). — [3]) An. Soc. Espan. Fis. Quim. **32**, 690 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 558 (1935).

Die Bestimmung der Dichte von Wasserdampf hat R. Scharf[1]) etwas abgeändert. Der Kolben, der etwas größer ist als gewöhnlich, wird durch elektrische Heizung elektrisch auf 200° gebracht; als Füllgas dient Wasserstoff. Zur Verdampfung gelangen 0,02—0,03 *g* Wasser; bis zur Ablesung muß etwa 3 Minuten gewartet werden, damit die Temperaturerniedrigung infolge der Verdampfungswärme des Wassers ausgeglichen wird. **H. Brückner.**

Gase. Die verschiedenen Verfahren und Geräte für zeitweilige und laufende Kohlensäurebestimmungen in Rauchgasen sind kürzlich als Berichte Nr. 203 und 218 von dem Comité Central des Houillères de France[2]) zusammengestellt worden.

Die verschiedenen psychrometrischen und hygroskoskopischen Methoden zur fortlaufenden Ermittlung des absoluten Wasserdampfgehalts von Gasen hat kürzlich F. Lieneweg[3]) kritisch besprochen. Bei der psychrometrischen Methode ist die Temperatur des feuchten Thermometers annähernd gleich der Taupunktstemperatur. Die Abweichung der Temperatur des feuchten Thermometers von der Taupunktstemperatur ist also um so größer, je weniger das Gas mit Wasserdampf gesättigt und je größer somit die psychrometrische Differenz ist. Bei Gastemperaturen zwischen 40 und 120° sind die Fehler der Taupunktsbestimmung nach dieser Methode etwa folgende:

Taupunkt . . . . °C	30	40	50	60	70	80	90	100
Durchschn. Fehler °C	5,0	5,0	3,3	2,8	1,3	0,9	0,5	0,2

Aus graphischen Darstellungen (Kurven gleicher Taupunkte in Abhängigkeit von der Temperatur und der psychrometrischen Differenz und mit Näherungsgleichungen) wird gezeigt, daß sich absolute Feuchtigkeitsbestimmungen unabhängig von der Höhe der Gastemperatur in einfacher Weise mittels elektrischer Meßverfahren durchführen lassen. Mit einer zusätzlichen Kompensationseinrichtung kann ferner auch der Taupunkt bei Temperaturen unterhalb +30° mit befriedigender Genauigkeit ermittelt werden. Einzelheiten über die theoretischen Grundlagen eines derartigen Geräts sind in der Originalarbeit nachzulesen.

Die Messung des Wasserdampfgehaltes von Gasen mit dem Haarhygrometer empfiehlt sich vor allem dann, wenn der Gesamtdruck des Gases starken Schwankungen unterliegt oder wenn bei tiefen Temperaturen unterhalb 0° gearbeitet werden muß. Mittels einer schematischen Darstellung der Kurven gleicher Taupunkte in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Ausschlag eines Haarhygrometers wird auch in diesem Fall gezeigt, daß Näherungsgleichungen aufgestellt werden können, die die Anwendung elektrischer Meßverfahren ermöglichen.

[1]) Ztschrft. physik. chem. Unterr. **48**, 108 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 87 (1935). — [2]) Journ. des usines à gaz **59**, 249 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 1115 (1935). — [3]) Wissensch. Veröffentl. aus d. Siemens-Werken **14**, 20 (1935).

Eine einfache Methode zur Bestimmung der Olefine und Paraffine im Koksofengas hat kürzlich P. K. Ssakmin[1]) angegeben. Mit ihr kann man eine Genauigkeit bis auf 0,05 Vol.-% erreichen.

Zu diesem Zweck wird eine Gasprobe von etwa 20 *l* in einem Gasbehälter oder Aspirator gesammelt, mit einer Geschwindigkeit von 10 *l*/Stde. durch eine mit 50%iger Kalilauge gefüllte Waschflasche zwecks Entfernung der Kohlensäure und ein mit trockenem Kaliumhydroxyd gefülltes U-Rohr zwecks Entfernung des Wasserdampfs geleitet. Hierauf werden aus dem Gas durch eine mit flüssiger Luft gekühlte Vorlage die Kohlenwasserstoffe abgetrennt. Wenn das Ausgangsgas Benzol enthält, wird dieses in einem mit Alkohol-Kohlensäure auf —60 bis —80° gekühlten, leeren U-Rohr ausgefroren. Aus dem am Eingang und am Ausgang je mit einem Hahn versehenen Kondensationsgefäß wird unter weiterer Kühlung mit flüssiger Luft unter einem Druck von 1 *mm* Hg im Verlauf 1 Stunde das Methan vollkommen abgesaugt. Daraufhin werden die verflüssigten Gase durch Erwärmen auf Zimmertemperatur bei Atmosphärendruck in eine auf 2 *ccm* unterteilte, 1 *l* fassende Gaspipette übergeführt. Zum Schluß erfolgt das Überdrücken des Gases durch Verdrängen mit gesättigter Natriumsulfatlösung. Das so erhaltene Gas enthält sämtliche Olefin- und Paraffinkohlenwasserstoffe des Koksofengases mit Ausnahme des Methans; die weitere Analyse wird nach der von dem Verfasser[2]) bereits früher mitgeteilten Methode durchgeführt.

Die Möglichkeit einer Benzolbestimmung im Gas mit dem Interferometer hat E. König[3]) untersucht. Bei Verwendung einer Gaskammer von 1 *m* Länge zeigte es sich, daß ein Trommelteil des Interferometers etwa 0,042—0,043 *g* Benzol je *cbm* angibt. Wichtig ist hierbei jedoch, zuvor eine Eichung des Geräts mit Benzol-Luftgemischen bekannter Konzentration und eine Eichung der Trommelübertragung des Geräts auf den Kompensator mit Hilfe von einwelligem Licht von bekannter Wellenlänge, wie z. B. mit Natrium- oder Heliumlicht, durchzuführen. Nach Vornahme dieser Eichung wird die Bestimmung des Benzolgehaltes im Gas wie folgt vorgenommen:

Ein Teilgasstrom wird von Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Feuchtigkeit befreit und nochmals geteilt. Durch die eine der beiden Kammern des Interferometers strömt das benzolhaltige Gas, durch die andere das gleiche Gas, aus dem jedoch zuvor der Benzolgehalt mit Aktivkohle entfernt worden ist. In beiden Kammern befindet sich somit das gleiche Gas mit Ausnahme des im Gasgemisch der ersten Kammer enthaltenen Benzols, das eine Abwanderung der Streifen hervorruft. Durch Drehung der Meßtrommel bringt man die Streifenpaare wieder in Übereinstimmung, korrigiert die abgelesenen Trommelteile mit dem Eichfaktor und liest an einer aufgestellten Tafel den Benzolgehalt ab. Da die Aktivkohle außer den Benzolkohlenwasserstoffen ferner, wenn auch in geringerem Maße, gasförmige ungesättigte Kohlenwasserstoffe adsorbiert, wird die bei der Versuchsdurchführung verwendete Kohle zuvor

[1]) Gas- u. Wasserfach **78**, 490 (1935). — [2]) Diese Ztschrft. **96**, 104 (1934); **98**, 409 (1934). — [3]) Glückauf **71**, 543 (1935).

mit von Benzol befreitem Kokereigas behandelt, indem man zwei mit aktiver Kohle gefüllte Rohre hintereinander schaltet und Gas hindurchströmen läßt. Das erste Rohr nimmt die Benzolkohlenwasserstoffe auf und sättigt sich gleichzeitig mit den gasförmigen Kohlenwasserstoffen. Die Sättigung mit den letzteren tritt aber erheblich früher ein als die mit Benzol, so daß auch die Kohle des zweiten Rohres sehr schnell mit den gasförmigen Kohlenwasserstoffen abgesättigt ist, ohne jedoch Benzol aufzunehmen.

Die Dauer einer Benzolbestimmung mit dem Interferometer beträgt nur etwa 1—2 Minuten mit einer Genauigkeit bis auf etwa $\pm 0{,}1$ *g/cbm*, wie in der Originalarbeit mitgeteilte Belegversuche zeigen.

Eine mikrocolorimetrische Methode für Benzolbestimmungen haben H. H. Schrenk, S. J. Pearce und W. P. Yant[1]) ausgearbeitet. Diese beruht auf folgendem Prinzip. Ein abgemessenes Volumen der Benzoldampf enthaltenden Luft wird durch ein mit Glasperlen gefülltes Rohr geleitet, in dem sich 2 *ccm* Nitriersäure befinden. Das Benzol wird hierbei quantitativ zu m-Dinitrobenzol nitriert. Das Nitriergemisch wird in einen Glaskolben übergeführt, mit Wasser nachgespült, die Lösung mit 40%iger Natronlauge gegen Lackmus neutralisiert und mit weiteren 2 Tropfen Lauge schwach alkalisch gemacht. Dazu gibt man 10 *ccm* Butanon (Methyläthylketon) zu und schüttelt etwa 10 Minuten lang bei 25—30°. Die Butanonschicht wird abgetrennt; zu ihr werden nochmals 1,5 *ccm* 40%ige Natronlauge zugegeben, worauf man die erhaltene purpurrote Färbung mit Lösungen bekannten Gehaltes an m-Dinitrobenzol vergleicht. Alkohole, Ester, Ketone, chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, Stickstoffbasen, sowie aliphatische Grenzkohlenwasserstoffe sind auf die Färbung ohne Einfluß; diese wird dagegen durch höhere Abkömmlinge des Benzols verändert. Der Fehler der Methode wird bei einer Benzolmenge von 0,01—0,06 *mg* zu etwa 5%, die untere Erfassungsgrenze zu 0,001 *mg* Benzol angegeben.

Bei vergleichenden Naphthalinbestimmungen in Steinkohlengas haben H. A. J. Pieters, K. Penners und W. Geel[2]) festgestellt, daß die besten Ergebnisse nach der üblichen Methode von Knublauch in der Ausführungsform von H. Seebaum und W. Oppelt[3]) erhalten werden.

Für die Untersuchung von Gasgemischen, die neben den sonstigen Gasen erhebliche Mengen an gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen enthalten, hat J. W. Lang[4]) die vereinigte Anwendung der exakten Destillation nach W. J. Podbielniak[5]) und des Gasuntersuchungsgeräts von M. Shepherd[6]) vorgeschlagen. Das Gasgemisch wird zunächst durch Kühlen mit flüssiger Luft in kondensierbare und nichtkondensierbare Anteile zerlegt, die ersteren werden fraktioniert destilliert, die letzteren in der üblichen Weise analysiert.

---

[1]) Fuel **15**, 4 (1936). — [2]) Chem. Weekbl. **32**, 286 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 1115 (1935). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **102**, 432 (1935). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 150 (1935). — [5]) Vergl. diese Ztschrft. **98**, 275 (1934). — [6]) Vergl. diese Ztschrft. **87**, 370 (1932).

Die Fehlermöglichkeiten in der Gasanalyse, die auf Gasverluste durch Lösung der Gase in den Gummiverbindungen und im Hahnfett zurückzuführen sind, hat vor einiger Zeit J. R. Branham[1]) erörtert. Derartige Fehler können bei hohen Konzentrationen an Kohlensäure, Äthan sowie höheren Grenzkohlenwasserstoffen, Äthylen, Acetylen und deren höheren Homologen beträchtliche Werte erreichen. Ferner besteht die Möglichkeit, daß diese Gase daraufhin wieder abgegeben werden. Durch Blindbestimmungen und einen entsprechenden Fehlerausgleich kann jedoch nur eine teilweise Korrektur der Versuchsergebnisse erzielt werden.

Für die Bestimmung des Gehaltes von Luft an Methylalkoholdampf hat C. M. Jephcott[2]) eine Methode angegeben, die auf der Oxydation des absorbierten Alkohols in Wasser beruht, mit nachfolgender Oxydation desselben zu Formaldehyd und colorimetrischer Formaldehydbestimmung mit Schiffschem Reagens. Ein abgemessenes Volumen der zu prüfenden Luft wird zunächst durch Wasser geleitet, das den Alkoholdampf quantitativ absorbiert. Für die nachfolgende Konzentrationsbestimmung dieser wäßrigen Lösung sind folgende Reagenzien erforderlich: reines Methanol als Vergleichsflüssigkeit, 5%iger Äthylalkohol, 1%ige Kaliumpermanganatlösung, verdünnte Phosphorsäure (25 *ccm* 85%ige Säure + 75 *ccm* Wasser), 5%ige Oxalsäurelösung und verdünnte Schwefelsäure (30 *ccm* konz. Säure + 70 *ccm* Wasser). Die Herstellung des Schiffschen Reagenses geschieht wie folgt: 0,5 *g* reinstes Fuchsin oder Rosanilin, dessen Lösung eine längere Beständigkeit aufweist, werden in 400 *ccm* warmem Wasser gelöst. Nach Abkühlung der Lösung gibt man nacheinander unter Rühren 2 *g* wasserfreies Natriumbisulfat und 4 *ccm* konz. Schwefelsäure zu, worauf das wasserhelle Reagens in einer braunen Flasche aufbewahrt wird.

10 *ccm* des Methanol enthaltenden Wassers werden in einer graduierten Flasche von 25 *ccm* Inhalt mit 1 *ccm* verdünntem Alkohol, 5 *ccm* Permanganatlösung und 1 *ccm* verdünnter Phosphorsäure versetzt. Unter gelegentlichem Schütteln läßt man die Lösung 1 Stunde lang stehen, daraufhin fügt man 1 *ccm* Oxalsäurelösung hinzu und läßt wiederum stehen, bis die Lösung nahezu wasserhell geworden ist. Daraufhin werden nacheinander 2 *ccm* verdünnte Schwefelsäure und 5 *ccm* Schiffsches Reagens zugegeben, die Lösung wird durch mehrfaches Umstülpen der Flasche durchgeschüttelt und ihr Farbton nach 3stündigem Stehen im Colorimeter mit Lösungen verglichen, die auf die gleiche Weise mit bekannten Methanolzusätzen erhalten worden sind. Die untere quantitative Erfassungsgrenze dieser colorimetrischen Methode beträgt etwa 30 Teile in 1 Million Teilen, qualitativ können noch 5 Teile in 1 Million Teilen erkannt werden.

Eingehende Studien über die Bestimmung der brennbaren Anteile in Rauchgasen haben R. N. Evans und J. E. Davenport[3])

[1]) Bureau Standards Journ. Research Paper **12**, 353 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 808 (1934). — [2]) Analyst **60**, 588 (1935). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 174 (1935).

veröffentlicht. Das Prinzip der hierfür vorgeschlagenen Methode ist folgendes. In der üblichen Weise werden zunächst saure Gasbestandteile und Sauerstoff durch Absorption entfernt, daraufhin gibt man zu dem Gasrest reinsten Sauerstoff hinzu und leitet das Gasgemisch über eine glühende Platinspirale. Bei Anwendung einer Bürette mit einer Unterteilung auf 0,02 *ccm* beträgt die Ablesegenauigkeit 0,01 *ccm*. Nunmehr wird die eingetretene Kontraktion (C) bestimmt und der Kohlensäuregehalt (B) des Restgases ermittelt. In einem Parallelversuch wird ferner nach der Jodpentoxydmethode der Kohlenoxydgehalt des Gases (A) festgestellt. Für die Errechnung des Gehaltes des Gases an Wasserstoff sowie an Kohlenwasserstoffen gelten dann folgende Gleichungen:

$$B—A = \ \% \text{ Kohlenwasserstoffe}$$

$$C—\tfrac{1}{2}A = \ \% \text{ Kontraktion für Kohlenwasserstoffe und Wasserstoff}$$

$$C—\tfrac{1}{2}A—(B—A) = \ \% \text{ Kontraktion für Wasserstoff}$$

$$\tfrac{2}{3}[C—\tfrac{1}{2}A—(B—A)] = \ \% \text{ Wasserstoff.}$$

Einzelheiten über die Auswertung dieser Ergebnisse bei der Aufstellung von Wärmebilanzen sind in der Originalarbeit einzusehen.

Für die Bestimmung der unverbrannten Gasanteile kann ferner folgende calorimetrische Methode dienen. Das Abgas wird mit einer Geschwindigkeit von 20 *ccm*/Sek. durch einen elektrisch geheizten Ofen, dessen Temperatur auf genau 850° eingestellt ist, geleitet. In der Mitte des Ofens befindet sich in einem Rohr ein Cylinder aus Platin als Verbrennungsraum, der etwa 4,5 *g* Platinasbest enthält und dessen Temperatur mittels eines Thermoelements gemessen wird. Beim Durchleiten brennbarer Bestandteile im Gas tritt sofort eine deutlich erkennbare Temperatursteigerung ein, die beispielsweise bei einem Abgas mit 4% Sauerstoff und 0,4% Methan 37° beträgt. Die elektrische Heizung ist in zwei Stromkreise unterteilt, von denen die Stromstärke des einen mittels eines Widerstandes derart erniedrigt wird, daß die Temperatur des Platinkontaktes nicht über 850° ansteigt. Aus dem Maß der Verminderung der Stärke des Heizstromes kann auf die Menge brennbarer Gasbestandteile geschlossen werden.

Für die Bestimmung von Spuren Schwefelwasserstoff in Kanalgasen hat W. J. Wiley[1]) eine Schnellmethode angegeben, die für Konzentrationen von 0,1—30 Teilen in 1 Million Teilen anwendbar ist und wie folgt durchgeführt wird. In dem Kanal, dessen Luft untersucht werden soll, wird in einer Aufhängevorrichtung eine 4 *l* fassende, mit Wasser gefüllte Flasche hinabgelassen. Die Flasche besitzt einen Auslauf, der auf eine bestimmte Geschwindigkeit eingestellt werden kann. Die hierbei nachgesaugte Luft passiert zunächst ein neben der Meßflasche angebrachtes Reagensglas, das als Waschflasche ausgebildet und mit 10 *ccm* 5%iger Kalilauge gefüllt ist. Nach Beendigung der Lufteinsaugung wird das Gerät aus dem Schacht heraufgeholt, zu der Kalilauge werden 5 Tropfen Kaliumplumbatlösung zugegeben; die Intensität der erhaltenen

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 202 (1935).

Färbung infolge der Ausfällung von Bleisulfid wird mit Standardlösungen bekannter Konzentration colorimetrisch verglichen.

Als Vergleichslösung wurde eine Lösung benutzt, die bestand aus 30 Tropfen einer 0,1%igen Chlorozolgelblösung, 5 Tropfen einer 0,1%igen Ponceau-3 R-Lösung und 8 Tropfen einer 0,1%igen Baumwollblaulösung in 100 *ccm*. Deren Farbtönung entspricht genau der, die durch Ausfällen des Bleisulfids aus 10 *ccm* einer $14 \cdot 10^{-6}$ *g* Schwefelwasserstoff enthaltenden 5%igen Kalilauge erhalten wird. Diese Menge entspricht bei 25° und Atmosphärendruck unter Verwendung von 1 *l* Untersuchungsgas einer Schwefelwasserstoffkonzentration von 10 Teilen in 1 Million Teilen. Der Fehler dieser Schnellmethode soll 10% nicht überschreiten.

Für eine schnelle und dabei genaue Bestimmung des Gehaltes von Generatorgas an Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd haben A. Horn und E. Jakuba[1]) eine Methode ausgearbeitet, die auf der Anwendung folgender Reaktionen beruht:

$$H_2S + J_2 = 2\,HJ + S$$
$$SO_2 + J_2 + 2\,H_2O = 2\,HJ + H_2SO_4.$$

Die beiden Gase werden zunächst gemeinsam durch Jodlösung absorbiert, deren Verbrauch durch Rücktitration mit Thiosulfatlösung bestimmt wird. Die Acidität der Lösung wird gegen Methylorange als Indikator festgestellt. Wenn das Gas nur Schwefelwasserstoff enthält, entspricht der Jodverbrauch genau dem gleichen Alkaliäquivalent. Aus einem Mehrverbrauch des letzteren kann somit der Schwefeldioxydgehalt leicht errechnet werden.

Für die Untersuchung von ungereinigtem, nicht entteertem Schwelgas sowie von ungereinigtem, aber nur noch wenig Teer enthaltendem Heißgas auf seine Gehalte an Staub, Wasser und Teer hat sich nach einer Mitteilung der Überwachungsstelle für Brennstoff- und Energiewirtschaft auf Eisenwerken des Vereins deutscher Eisenhüttenleute[2]) die in Abb. 26 (S. 124) wiedergegebene Einrichtung gut bewährt:

Der zu untersuchende Gasteilstrom gelangt aus der Hauptleitung durch ein der Gasrichtung entgegen gekrümmtes Rohr in das Kühlgefäß a, in dem sich zunächst die groben Teile ausscheiden, und daraufhin in die beiden hintereinander geschalteten Vorlagen b, die je mit Zellstoffwatte gefüllt sind. Die oberen Verschlußstücke der beiden Vorlagen sind selbstdichtend, schwach konisch eingeschliffen und können abgenommen werden. Am unteren Ende jeder Vorlage ist eine kleine Drahtspirale angebracht, damit der durch das niedergeschlagene Wasser feucht gewordene Zellstoff nicht nach unten rutschen und die untere Eintrittsöffnung der Vorlage absperren kann. Das in den Vorlagen niedergeschlagene Wasser- und Teerkondensat fließt zum Teil in die Kühlflasche a und teilweise in die Tropfenflasche c ab. Die Gefäße a und b sind in

[1]) Chem. Journ. Ser. B, Journ. angew. Chem. (russ.) **7**, 399 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 635 (1935). — [2]) Rundschreiben Nr. 477 (1935); durch Stahl u. Eisen **55**, 891 (1935).

einem mit Eis gekühlten Kasten untergebracht, so daß eine Kühlung des Gases auf etwa 10—15° erreicht wird. Nach Durchgang durch die Vorlagen wird die Temperatur des Gases in dem Gerät d mittels eines Thermometers gemessen und schließlich die Gasmenge mittels eines Staurandes bestimmt. Die Durchleitung des Gases erfolgt entweder mittels des Eigendruckes oder durch Absaugen mittels einer Wasserstrahlpumpe.

Bei jedem Versuch werden Menge, Druck und Temperatur des in der Hauptleitung strömenden Gases und des Teilstroms gemessen und es wird die Gesamtmenge an Kondensat bestimmt.

Beispielsweise wurden folgende Ergebnisse erhalten: Absaugezeit 2½ Stunden, abgesaugte Gasmenge 3,62 N *cbm*, Gastemperatur an der Entnahmestelle 45,2°, Temperatur des Teilstroms 15,0°, Ansaugung hinter der Apparatur 53,0 *mm* WS im Durchschnitt, gesamte Gewichtszunahme der Apparatur 253,25 *g*. Nach Bestimmung der Gewichtszunahme wird das grobe Tropfwasser abfiltriert; das benutzte Filter

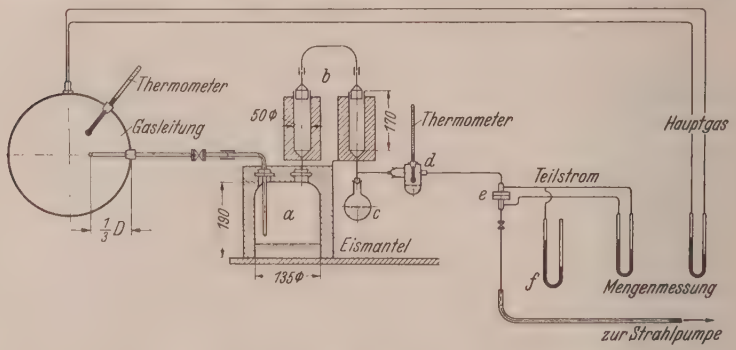


Abb. 26.

und die übrigen Teile des Geräts wäscht man mit Äther aus, die Waschflüssigkeit wird erneut filtriert. Der zurückbleibende Staub wird getrocknet und gewogen, die ätherische Lösung wird eingedampft und der verbleibende Teer ebenfalls gewogen. Aus dem Unterschied zwischen dem gefundenen Gewicht an Teer und Staub und der gesamten Gewichtszunahme ergibt sich das Gesamtwasser. Dem letzteren wird noch die der Endtemperatur des Teilstroms entsprechende Feuchtigkeit unter der Annahme voller Sättigung zugezählt.

Die Gesamtdauer der chemischen Aufarbeitung einer Bestimmung beträgt etwa 8—9 Stunden, die Meßeinrichtung soll sich dabei in allen Teilen sehr gut bewährt haben, sowie zuverlässig und genau arbeiten.

Die Möglichkeiten und Schwierigkeiten der Luft- und Gasmengenmessung nach dem Impfverfahren hat G. Neumann[1]) erörtert. Dieses ist in Fällen, in denen andere Arten der Gasmengenmessung unsicher sind oder einer Nachprüfung bedürfen, aus-

[1]) Arch. f. Eisenhüttenwesen **9**, 179 (1935).

sichtsreich. Es bedarf jedoch selbst in den einfacheren Fällen meist noch einer weiteren, verhältnismäßig kostspieligen Entwicklung. Als technisch gelöst kann das Wasserstoff-Impfverfahren für Luft- und Gichtgasmengen im Hauptstrom betrachtet werden. Bei diesem wird als Impfstoff Wasserstoff verwendet und daraufhin an der Meßstelle der Wasserstoffgehalt der entnommenen Gemischprobe, z. B. in einer Siemens-Meßkammer auf Grund der durch den Wasserstoff erhöhten Wärmeleitfähigkeit des Gemisches elektrisch gemessen. Die Wasserstoffanreicherung kann auch nach dem Kompensationsverfahren erfolgen, indem man die vor der Mischstrecke abgezweigte ungeimpfte Betriebsgasprobe mißt, ihr eine ebenfalls gemessene und regelbare Wasserstoffmenge zusetzt und das Mischungsverhältnis des Kompensationsgemisches so lange verändert, bis das an die Siemenskammer angeschlossene Millivolt-Meßgerät auf Null zurückgeht. In diesem Fall ist dann die Wasserstoffkonzentration in beiden Kammerhälften gleich. Diese Abänderung kann die Genauigkeit und Zuverlässigkeit der Messung erhöhen. Die größte Schwierigkeit bei der Wasserstoffimpfung besteht bei großen zu messenden Gasmengen in der Beschaffung und in der zeitlich gleichmäßigen Zuführung des erforderlichen Wasserstoffs. Beispielsweise werden bei der Messung der Windförderung einer großen Hochofengebläseleitung mit etwa 100000 N *cbm*/Stde. für eine etwa ¼stündige Versuchsdauer und bei etwa 0,25% Wasserstoffzusatz 62,5% N *cbm* Wasserstoff verbraucht, die dem Inhalt von zehn Wasserstofflaschen entsprechen. An Stelle von Wasserstoff kann man in diesem Fall mit hinreichender Genauigkeit auch Kokereigas verwenden. Die Meßgenauigkeit bei dieser Verfahrensweise beträgt etwa 1—2%.

Die mit den Mitteln der chemischen Analyse arbeitenden Impfverfahren können für die Messung von Heizgasen dagegen vorerst noch nicht verwendet werden, da die in Frage kommenden Impfgase zum Teil mit dem zu messenden Gas, seinen Verunreinigungen, z. B. dem Gichtgasstaub, und mit der Rohrwand reagieren, zum Teil auch aus dem Grund, weil zur Zeit noch kein genaues Bestimmungsverfahren für die betreffenden Impfstoffe entwickelt worden ist. Von den chemischen Verfahren erscheint am aussichtsreichsten das Ammoniakverfahren für die Messung großer Luftmengen, wenn kein störender Feuchtigkeitsniederschlag auftreten kann.

Auf die Fehlermöglichkeiten bei der Bestimmung des spezifischen Gewichts nach der Ausströmmethode haben L. C. Kemp jr., J. F. Collins jr. und W. E. Kuhn[1]) hingewiesen. Bei einem Vergleich der mit einem handelsüblichen Gerät erhaltenen Werte mit solchen, die mittels der Gaswaage erzielt wurden, ergaben sich erhebliche Streuungen, die keine Gesetzmäßigkeit zeigten. Als Ursache hierfür wurde die unregelmäßige Ausführung der Ausströmdüse erkannt, die sich bei Beobachtung unter dem Mikroskop leicht erkennen ließ. Die größten Abweichungen ergaben sich bei der Untersuchung von Gasen mit einem spezifischen Gewicht $> 1{,}3$, da in diesem Fall leicht

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 338 (1935).

eine Abscheidung schwerer Gasbestandteile als Kondensat an dem Rand der Düse eintreten kann. In diesen Fällen empfiehlt es sich jedoch nicht, das Gerät in einen Thermostaten einzusetzen, der auf etwas erhöhter Temperatur gehalten wird; die nach dieser Methode erhaltenen Werte sind bei einem spezifischen Gewicht des Gases $>1{,}3$ mit Vorsicht zu verwenden. Bei der Herstellung der Düse soll ein Blech von 0,05—0,1 *mm* Stärke Verwendung finden und die Ausströmöffnung einen Durchmesser von 0,24—0,26 *mm* besitzen. Als Blech eignet sich ein solches aus Platin oder aus nichtrostendem Stahl. Die Versuchsfehler überschreiten bei Beachtung dieser Angaben nicht 2,5%.

Für den Nachweis von Stickstoffspuren in Edelgasen haben H. Alterthum und R. Rompe[1]) auf folgende optische Methode aufmerksam gemacht. Die Absorbierbarkeit einer Quecksilberlinie in einem Edelgas-Quecksilberdampfgemisch wird bis zu einer unteren Empfindlichkeitsgrenze von 0,25% durch Stickstoff wesentlich vergrößert. H. Brückner.

Colorimetrie. Ein lichtelektrisches Colorimeter hat kürzlich Th. W. Schmidt[2]) entwickelt. Dieses kann mit einer wahlweise einbaubaren Osram-Gasentladungslampe mit geeigneten Filtern als monochromatische Lichtquelle oder mit einer Selen-Sperrschichtphotozelle betrieben werden. Die Lichtquelle, Filter, Küvettenhalter, Photozelle und Galvanometer sind hierbei zu einer Geräteeinheit zusammengefaßt. Die Skala des Galvanometers ist direkt in Extinktionswerte eingeteilt. Im mittleren Extinktionsbereich soll der Fehler 0,4% nicht überschreiten.

Einen Colorimeterkasten, der das Colorimeter vor Staub und schädlichen mechanischen und chemischen Einwirkungen schützen soll, hat F. Dreckter[3]) beschrieben.

Mit Hilfe von reinstem Carotin (Smp. 182°) hat W. S. Ferguson[4]) neue Eichkurven für dessen colorimetrische Bestimmung aufgenommen, wobei Vergleichslösungen von Kaliumbichromat benutzt wurden. Der Absorptionskoeffizient E für eine 1%ige Carotinlösung in Chloroform bei Verwendung von Lichtstrahlen von 463 $m\mu$ Wellenlänge betrug bei 1 *cm* Schichtdicke $E = 2200$ ($E = \frac{J_0}{J}$, worin J_0 die Intensität des einfallenden und J die Intensität des durchgehenden Lichtes bedeuten). Für das Lovibond-Tintometer gelten folgende Eichwerte bei Verwendung einer Carotinlösung in Petroläther (s. Tabelle S. 127).

Die Grundlagen der Messung von Körperfarben für praktische Zwecke, d. h. der diffusen Reflexion des Lichtes an der Oberfläche von Körpern hat M. Witte[5]) kürzlich zusammenfassend behandelt. Dabei ist zu unterscheiden zwischen der in Amerika üblichen Farbmessung nach Munsell, einem psychologischen Verfahren und der in Deutsch-

[1]) Ztschrft. f. techn. Physik **15**, 148 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 475 (1934). — [2]) Ztschrft. f. Instrumentenkunde **55**, 336, 357 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2552 (1935). — [3]) Chemist-Analyst **24**, Nr. 2, 16 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2551 (1935). — [4]) Analyst **60**, 680 (1935). — [5]) Chem. Fabrik **8**, 418 (1935).

Carotingehalt in 100 *ccm* Lösung *mg*	Teilstriche am Tintometer (gelbe Einheiten)	Carotingehalt in 100 *ccm* Lösung *mg*	Teilstriche am Tintometer (gelbe Einheiten)
0,0609	0,95	0,2436	4,55
0,0812	1,30	0,2639	5,00
0,1015	1,60	0,2842	5,70
0,1218	2,05	0,3045	6,10
0,1421	2,30	0,3248	6,90
0,1624	2,80	0,3451	7,35
0,1827	3,20	0,3654	8,05
0,2030	3,70	0,3857	8,75
0,2233	4,05		

Für den colorimetrischen Vergleich im Klettschen Colorimeter gelten folgende Zahlenwerte:

Carotingehalt in 100 *ccm* Lösung *mg*	Schichtdicke einer 0,1%igen Kaliumbichromatlösung *mm*	Carotingehalt in 100 *ccm* Lösung *mg*	Schichtdicke einer 0,1%igen Kaliumbichromatlösung *mm*
0,0483	1,60	0,1800	6,04
0,0676	2,26	0,2029	6,85
0 0966	3,21	0,2318	7,65
0,1256	4,19	0,2705	8,79
0,1546	5,16	0,3280	10,50

land durchgebildeten Farbmessung nach Ostwald, bei der die psychologische Methode der Farbbeobachtung mit der physikalischen Methode der Helligkeitsmessung vereinigt ist. Im einzelnen werden in der Originalarbeit die Verschiedenheiten der beiden Farbmeßsysteme für unbunte Farben, bunte Farben, Mischfarben, Farbkörper, für die vierdimensionale Farbdarstellung, für praktische Farbmessungen und die Farbkennzeichnung erörtert. Hinsichtlich der Einzelheiten muß auf die Originalarbeit verwiesen werden. H. Brückner.

Lichtmessung. Die Durchlässigkeit von Gläsern für ultraviolettes Licht haben P. W. Danckwortt und E. Jürgens[1]) unter Verwendung des Fluorescenzschirmes gemessen. Dabei wird zunächst darauf hingewiesen, daß die gewöhnlichen Glassorten nicht sämtliches ultraviolettes Licht zurückhalten, sondern den langwelligen Teil desselben hindurchlassen. So beträgt beispielsweise nach J. Eisenbrand[2]) der Lichtdurchlaß einer gewöhnlichen Glasplatte von 7 *mm* Dicke bei einer Wellenlänge von 366, 334, bezw. 313 *mμ* 90, 14, bezw. weniger als 1%. Zur Trennung des von einer Quarzquecksilberlampe ausgestrahlten

[1]) Arch. der Pharm. **272**, 713 (1934). — [2]) Pharm. Ztg. **74**, 263 (1929).

polychromen Lichtes wurde bei der Arbeitsweise der Verfasser das Licht nach dem Verfahren von G. Kögel[1]) nach Durchgang durch einen Quarzkondensator und einen Spalt durch zwei Quarzprismen in ein großes Spektrum zerlegt und dieses im Dunkelzimmer auf einen Fluorescenzschirm geworfen. Dieser wird zweckmäßig selbst hergestellt durch Tränken eines großen noch etwas saugfähigen Kartons mit einer Lösung von 2,5 *g* Fluorescein in 250 *ccm* Glycerin und 250 *ccm* etwa 0,1 n-Natronlauge, worauf man den Karton abtropfen läßt. Der Glycerinzusatz soll ein dauerndes Feuchthalten des Schirmes bewirken, weil damit die Leuchtkraft erhöht wird. Auf diesem Schirm erscheint das Emissionsspektrum des Quecksilberdampfes in Form von breiten Linien als einzelne leuchtende Banden. Dieses sekundäre Fluorescenzlicht wird daraufhin aus einer Entfernung von etwa 1 *m*, bei einer Blende 4,5 mit einer Belichtungszeit der Agfa-Isochrom-Platte von 30 Minuten photographiert. Zur Prüfung der Durchlässigkeit von Gläsern und anderen durchsichtigen Gegenständen, wie von Cellophan, werden diese in den Strahlengang des Quecksilberlichtes gebracht; die Schwächung des Ultraviolettlichtes wird photographisch festgehalten.

Die Genauigkeit und Reinheit von Lichtfiltern verschiedener Herstellungsart hat kürzlich H. Naumann[2]) nachgeprüft. Die besten Lichtfilter stellen mit entsprechenden Flüssigkeiten gefüllte Küvetten dar, bei denen die Unsicherheit 0,3% nicht überschreitet, bei gegossenen Gelatinefiltern beträgt der Fehler durchschnittlich 1—2%. Die größte Ungenauigkeit wiesen in der Masse gefärbte Glasfilter auf, bei denen zu einem mechanischen Fehler von mindestens 0,3% die Fehler einer Ungleichheit der Glasschmelze hinzukommen.

Zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten der Analysenquarzlampe in der Praxis der Textilveredlung hat R. Lassé[3]) besprochen. Viele in der Färbereitechnik wichtige Farbstoffe, wie die Rhodamine und Sulforhodamine zeigen starke Fluorescenz, ebenso wenig licht- und wasserechte Egalisierungsfarbstoffe. Echte Farben, auf feuchtes Filtrierpapier aufgespritzt, bleiben dagegen meist dunkel. Untersuchungen der Rohware lassen tote Fasern und Flecke erkennen, bei gebleichten oder appretierten Materialien können Flecke, Schlichtestreifen und Nuancierungen erkannt werden. H. Brückner.

Brechungsvermögen. Die von A. Mayrhofer[4]) bereits früher vorgeschlagene einfache Methode für die Bestimmung des Brechungsvermögens von Flüssigkeiten, insbesondere von ätherischen Ölen nach dem Schlierenverfahren[5]) hat der Verfasser nunmehr auch für Zuckerlösungen, pharmazeutische Sirupe, fette Öle, Alkohol-Wasser-Gemische und Tinkturen als brauchbar erkannt. Für > 50%ige Rohr-

[1]) Die unsichtbaren Strahlen im Dienste der Kriminalistik (1928). — [2]) Photograph. Ind. **32**, 363 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 3087 (1934). — [3]) Ztschrft. f. d. ges. Textilind. **37**, 54, 65 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 3397 (1934). — [4]) Pharm. Presse **37**, 129 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 267 (1933). — [5]) Sci. Pharmaceutica **5**, 105 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 1094 (1935).

zuckerlösungen und fette Öle muß jedoch eine Capillarpipette von 0,3, bezw. 0,5 *mm* Ausflußöffnung Anwendung finden.

Für die Bestimmung des Brechungsindex von Flüssigkeiten empfiehlt J. L. Sheldon[1]) die Anwendung folgender Methode. Die Flüssigkeit wird in eine hohle plankonvexe Linse eingefüllt, die aus einer auf eine Glasplatte aufgeschobenen Meniskuslinse besteht. Der Brechungsindex errechnet sich darauf nach der Gleichung:

$$\frac{1}{a} + \frac{1}{b} = \frac{1}{F} = \frac{(n-1)}{R},$$

indem die Gegenstands- und Bildweite bei Kenntnis des Krümmungsradius R gemessen werden. Die für 17 verschiedene Flüssigkeiten ermittelten Werte wichen im Mittel nur um 0,1% von den von Landolt-Börnstein angegebenen ab.

Neue Formeln für die molare Polarisation und die molare Refraktion hat P. Cohen Henriquez[2]) aufgestellt. Für nicht assoziierte Verbindungen, deren Dielektrizitätskonstante niedriger ist als 20 und deren Konzentration 30 Mol.-% nicht überschreitet, gilt für die molare Polarisation die Formel

$$P = \frac{(\varepsilon - 1)(\varepsilon + 4)}{8\varepsilon + 7} \cdot \frac{M}{d},$$

Für Flüssigkeiten mit einer höheren Dielektrizitäskonstante als 20 ist folgende Formel anzuwenden:

$$P = \frac{(\varepsilon - 1)(\varepsilon + 4)}{8\varepsilon + 7 + (\varepsilon - 1)^3 . 1{,}7 . 10^{-3}} \cdot \frac{M}{d}.$$

Für Verbindungen mit einer Dielektrizitätskonstanten < 6 gilt dagegen die einfache Formel:

$$P = 0{,}60\ (\sqrt{\varepsilon} - 1) \cdot \frac{M}{d}.$$

Die molare Refraktion erhält man entsprechend zu

$$\varepsilon_P = 0{,}60\ (n - 1) \frac{M}{d}.$$

H. Brückner.

Polarographie. Die vielseitige Anwendbarkeit der polarographischen Methodik kommt in einer stattlichen Reihe seit dem letzten Bericht[3]) neu erschienener Arbeiten zum Ausdruck.

Eine Anzahl dieser Arbeiten hat die Untersuchung organischer Verbindungen zum Gegenstand. A. Winkel und G. Proske[4]) teilen Ergebnisse der elektrolytischen Reduktion von Carbonylverbindungen mit. Bei *Formaldehyd* kann erst in 0,1 m-Lösung eine meßbare Stufe gefaßt werden (bei 1,38 Volt und einem Anodenpotential von etwa 0,076 Volt), die 0,001 m-Stufe (bei etwas negativerem Potential-

[1]) Journ. chem. Education **12**, 183 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 1754 (1935). — [2]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **54**, 574 (1935). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **106**, 189 (1936). — [4]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **69**, 693 (1936).

wert) ist kaum erkennbar. *Acetaldehyd*, *Propionaldehyd*, *Benzaldehyd* (letzterer in 1%igem Alkohol) zeigen in 0,001 m-Lösung Stufen bei 1,60, 1,60, 1,25 Volt. *Paraldehyd*, das Trimere des Acetaldehyds, erweist sich als nicht reduzierbar, polarographisch ebensowenig erkennen lassen sich *Aceton* [in 0,001—0,1 m-Lösung][1]) und seine Homologen *Methyl-äthylketon* (Siedepunkt 79°), *Äthyl-isobutylketon* (Siedepunkt 136°), *Methylhexylketon* (Siedepunkt 172°) und *Methyl-nonylketon* (Siedepunkt 226°), sowie die verwandten alicyclischen Ketone *Cyclopentanon* (Siedepunkt 128°) und *Cyclohexanon* (Siedepunkt 155°). Ausgeprägte Stufen zeigen im Gegensatz zum Aceton dessen Halogenderivate, von denen *Monochlor-*, *Monobrom-*, *Monojod-* und das symmetrische *Dichloraceton* untersucht wurden. Reduktionspotentiale von 0,001 m-Lösungen in 0,1 n-NH_4Cl-Lösung: 1,13, 0,30, 0,14, 0,83 Volt. Die Monohalogenverbindungen hydrolysieren leicht und ergeben in älteren Lösungen bisweilen anormale Stufen, die von Zersetzungsprodukten herrühren. An aromatischen Acetonderivaten werden ausgeprägte Stufen festgestellt bei: *Acetophenon* (Siedepunkt 201°), *p-Methyl-acetophenon* (Siedepunkt 223°), *p-Chloracetophenon* (Siedepunkt 231°), *Methyl-α-naphthylketon* (Siedepunkt 296°), *Benzophenon* und Michlers Keton. Die Stufen von Benzophenon und Michlers Keton weisen gleichzeitig Maxima auf, welche auch durch das oberflächenaktive Säurefuchsin nicht zu beseitigen sind. Sämtliche Messungen in verdünnt-alkoholischen 0,001 m-Lösungen mit NH_4Cl, bezw. LiCl, (0,1 n) als Zusatzelektrolyt. Reduktionspotentiale der eben genannten Verbindungen: 1,44, 1,48, 1,39, 1,35, 1,23, 1,33 Volt gegen NH_4Cl, bezw. 1,56, 1,63, 1,52, 1,51, 1,37, 1,71 Volt gegen LiCl. *Methylbenzylketon* (Siedepunkt 209°) läßt sich polarographisch nicht bestimmen. Auch gesättigte Fettsäuren scheinen nicht reduzierbar zu sein. Wohl weisen *Ameisensäure* und *Essigsäure* beträchtliche Stufen (bei 1,54 Volt) auf, die jedoch mit dem Potential der Wasserstoffentladung zusammenfallen und auf die Dissoziation der Säure, nicht auf die Reduktion der CO-Gruppe zurückzuführen sind (die Stufen verschwinden demgemäß bei Formiat-, bezw. Acetatzusatz, weil hierdurch die Dissoziation zurückgedrängt wird!). *Benzoesäure* zeigt das gleiche Verhalten wie die aliphatischen Carbonsäuren (Wasserstoffstufe in der Lösung der freien Säure, Verschwinden der Stufe in Benzoatlösungen). Im Anschluß an die Meßergebnisse wird der Einfluß der Substituenten und des Molekülbaues auf den polarographischen Befund erörtert. Im Hinblick auf eine Reihe von Gesetzmäßigkeiten erscheint es von Vorteil, die polarographische Methodik in Zukunft auch bei Konstitutionsuntersuchungen heranzuziehen (Einzelheiten hierüber im Original).

Im Gegensatz zu den Angaben der vorerwähnten Arbeit läßt sich nach F. G. Jahoda[2]) Formaldehyd auch in kleinsten Konzentrationen

[1]) Die Verfasser nehmen im Gegensatz zu M. Shikata, Memoirs of the College Agriculture Kyoto Nr. 8 (1930) und G. Semerano, Gazz. chim. ital. **62**, 959 (1932), an, daß ein Stromanstieg vor der Abscheidung des Zusatzelektrolyten (NH_4Cl, LiCl) nicht von der Reduktion des Acetons selbst herrührt. — [2]) Časopis českoslov. Lékárnictva **14**, 225 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106, I**, 1091 (1935).

polarographisch gut bestimmen. Die Höhe der Wellen wird proportional der Konzentration gefunden, das molare Reduktionspotential mit 1,50 Volt (bei Butyraldehyd vergleichsweise mit 1,64 Volt) angegeben; die Reduktion verläuft am besten in alkalischem Medium. Es konnten noch Formaldehydkonzentrationen von 0,000007 % — Absolutmengen bis herab zu Zehntel-γ — mit einer Genauigkeit von 10% bestimmt werden. Die Formaldehydbestimmung ist nach den Ergebnissen des Verfassers auch in Gegenwart von Äthyl- und Methylalkohol, Acetaldehyd, Aceton und Benzaldehyd möglich; praktische Bedeutung könnte die Methode bei der Untersuchung pharmazeutischer und technischer Präparate (Formamint, Lysoform, Holzspiritus) erlangen.

J. Pech[1]) untersucht die Reduktion einiger aliphatischer Amine, von Chinolin und Saccharin, und bestimmt die Normalabscheidungspotentiale der Ionen NH_4^+, $CH_3NH_3^+$, $(CH_3)_2NH_2^+$, $(CH_3)_3NH^+$ und $(CH_3)_4N^+$ zu — 1,787, — 1,972, — 1,977, — 1,682, — 2,6 Volt (auf die n-KCl-Kalomelelektrode als Nullpotential bezogen). Abweichungen dieser Werte gegenüber den früher von W. Podroužek[2]) gefundenen werden auf verbesserte Arbeitsmethodik zurückgeführt. Als allgemeine Regel glaubt der Verfasser aus seinen Versuchen schließen zu können, daß die Stärke organischer Basen mit wachsendem Abscheidungspotential und steigendem Molekulargewicht zunimmt. Untersucht wird ferner das Ion $(CH_3)_3NH_2 . N^+$ (Reduktionspotential — 1,7 Volt), weiterhin die Verbindungen *Glykokoll*, *Theobromin* und *Harnsäure* (die sich in frischer O_2-freier Lösung als nicht reduzierbar erweisen), *Indol* (Stufe nur in saurer Lösung und nicht proportional der Konzentration) und *Chinolin*. Chinolin ist in saurer, neutraler und alkalischer Lösung reduzierbar, die Höhe des Sättigungsstromes ist der Konzentration streng proportional und ermöglicht eine genaue Bestimmung. In alkalischer Lösung treten zwei um 0,2 Volt verschiedene, vermutlich den Di- und Tetrahydroprodukten entsprechende Abscheidungspotentiale auf. Gleichfalls in saurer, neutraler und alkalischer Lösung reduzierbar ist Saccharin. Reduktionspotential in saurer Lösung etwa — 1 Volt, in NH_4Cl-Lösung — 1,7 Volt. Die Genauigkeit wird mit etwa 3%, die kleinste bestimmbare Saccharinmenge mit 40 γ angegeben.

Derselbe Verfasser[3]) prüft das polarographische Verhalten einiger Alkaloide der Chinolin- und der Isochinolinreihe. *Chinin*, *Cinchonin*, *Cinchonidin* und *Chinidin* als Vertreter der ersten Gruppe zeigen untereinander sehr große Ähnlichkeit. Sie liefern in neutraler Lösung je drei Wellen bei — 1,0, — 1.3 und — 1,7 Volt, in alkalischer Lösung die gleichen drei Wellen bei einem etwa 0,2 Volt negativeren Potential, in saurer Lösung zwei Wellen, von denen die erste (kleinere) bei — 0,8 Volt möglicherweise auf die Reduktion des Alkaloids zurückzuführen ist, die zweite (von sehr großer Intensität)

[1]) Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie **6**, 126 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 686 (1935). — [2]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **44**, 591 (1925); vergl. auch diese Ztschrft. **92**, 328 (1933). — [3]) Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie **6**, 190 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 686 (1935).

durch die Abscheidung von Wasserstoff bedingt wird, dessen normales Reduktionspotential durch die genannten Alkaloide eine Herabsetzung erfährt. (Den Grenzwert dieser Wasserstoffwelle findet der Verfasser der Konzentration des Alkaloids proportional; die Erniedrigung der Überspannung läßt die Anwesenheit der genannten Verbindungen noch in 10^{-7} m-Lösung erkennen.) In NH_4Cl-Lösung treten ebenfalls drei Wellen auf, deren letzte bei — 1,6 Volt liegt und gleichfalls durch Wasserstoffabscheidung hervorgerufen wird. Von den untersuchten Alkaloiden der Isochinolinreihe: *Kodein*, *Morphin*, *Narcotin* und *Hydrastin* zeigen einerseits Kodein und Morphin, andererseits Narcotin und Hydrastin ein polarographisch ähnliches Verhalten. Kodein und Morphin ergeben in neutraler, alkalischer und ammonchloridhaltiger Lösung eine Reduktionswelle bei — 1,5 Volt, die in saurer Lösung verschwindet. In diesem Medium tritt dafür eine andere, durch Wasserstoffabscheidung hervorgerufene Welle auf, und zwar bei einem um 0,1 Volt höheren als dem normalen Potential; es liegt also hier zum Unterschied von den Chinolinderivaten eine Erhöhung der Überspannung vor. Narcotin und Hydrastin bewirken in saurer Lösung gar keinen Effekt, in Ammoniumchloridlösung eine nur mäßige Katalyse der Wasserstoffabscheidung.

Genauer wird die Frage der Erniedrigung der Wasserstoffüberspannung durch Chinin von P. Herasymenko und I. Šlendyk[1]) geprüft. Die Ergebnisse von J. Pech[2]) werden dahin ergänzt, daß die Verminderung der Überspannung, die mit steigenden Chininkonzentrationen zunimmt, einem Grenzwert zustrebt, der in etwa 0,0002 m-Chininlösung erreicht wird. Die Differenz der Kathodenpotentiale der katalysierten und der nicht katalysierten Wasserstoffabscheidung wird in 0,1 n-Salzsäure zu 0,25 Volt, in 0,01 n-Salzsäure zu 0,26 Volt bestimmt. Die bei — 0,8 Volt erfolgende Reduktion des Chinins selbst liefert einen Grenzstrom, der der Konzentration nicht proportional ist, sondern analog zum katalytischen Effekt bei der Wasserstoffabscheidung wie dieser einem Grenzwert zustrebt. Diese Disproportionalität erklären die Verfasser durch eine aus der Langmuirschen Reaktionsisotherme hergeleitete Überlegung. Die Parallelität hinsichtlich der Grenzwerte der Wasserstoffkatalyse und der Chininreduktion führen zu der Vermutung, daß die Katalyse durch aktive Reduktionsprodukte des Chinins verursacht wird. Nicht reduzierbare Alkaloide wie Morphin und Kodein rufen im Einklang hiermit keine Erniedrigung der Überspannung hervor.

Eine Untersuchung von J. Sládek und M. Lipschütz[3]) über spezifische Effekte einiger Aminosäuren stellt zugleich einen Beitrag zur Aufklärung der Wirkungsweise von Heilmitteln gegen perniziöse Anämie dar. Die Verfasser beobachten, daß die bei der Methode von R. Brdička[4]) durch Cystin zu erwartende Katalyse der

[1]) Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie **6**, 204 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 687 (1935). — [2]) a. a. O. — [3]) Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie **6**, 487 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 3446 (1935). — [4]) Mikrochemie **15**, 167 (1934).

Wasserstoffabscheidung nicht nur ausbleibt, falls das Verfahren auf Hydrolysate von Leberextrakten angewendet wird (obwohl diese sicher cystinhaltig sind), sondern daß der Effekt in reinen Cystinlösungen durch die genannten Leberpräparate sogar unterdrückt wird. Von einer Reihe von Verbindungen, die die Verfasser im einzelnen auf ihr Verhalten prüfen, erweisen sich Glucose, Essigsäure, Harnstoff, Cholesterin, Lecithin, Glykokoll, α- und β-Alanin, Tyrosin und Lysin als polarographisch unwirksam. Arginin, β-Phenyl-α-alanin, β-Phenyl-β-alanin, Tryptophan und Histidin dagegen unterdrücken die Cystinwelle, zeigen also das Verhalten der Leberhydrolysate, als deren Bausteine sie anzusehen sind. Sämtliche fünf Verbindungen sind im Polarographen bis zu — 1,8 Volt ohne weiteres nicht reduzierbar, ergeben aber in $CoCl_2$-Lösung charakteristische Maxima, die auf Adsorption innerer Komplexe zwischen Co-Ionen und Aminosäure zurückgeführt werden. Eben diese erhöhte Adsorbierbarkeit, in der sie sich von anderen Aminosäuren unterscheiden, machen die Verfasser für ihre starke physiologische Wirkung verantwortlich.

Von anorganisch-polarographischen Arbeiten sei zunächst eine Mitteilung von E. Hamamoto[1]) über Mikromanganbestimmung in organischen Materialien erwähnt, wegen deren Einzelheiten auf das Original verwiesen werden muß. Als Erfassungsgrenze werden 0,02—0,01 γ angegeben.

Selenige und tellurige Säure werden nach K. Suchý und L. Schwaer[2]) vorteilhaft in Ammoniak und ammoniumsalzhaltiger Lösung (NH_3-NH_4Cl-Puffer) bestimmt, worin beide Stoffe je eine charakteristische, der Reduktion vom Dioxyd zum Element entsprechende Welle aufweisen, die beim Selen bei — 1,43 Volt, beim Tellur bei — 0,65 Volt gelegen ist (die Kalomelelektrode als Nullpunkt angenommen). Zur gleichzeitigen quantitativen Bestimmung von Cu, Bi, Se und Te ist als „Grundlösung" Alkalitartrat-, zur Bestimmung lediglich von Bi, Se und Te Ammoniumrhodanidlösung zu verwenden. In natronalkalischer Lösung sind weder Selenite noch Tellurite reduzierbar. Stark saure Lösungen von seleniger und telluriger Säure weisen drei Schritte der Reduktion auf $XO_2 \longrightarrow XO \longrightarrow X \longrightarrow XH_2$ (die jedoch zur Auswertung weniger günstig erscheinen als die Stufe in Ammonsalz-Pufferlösung. R. Kl.).

Bei der folgenden Gruppe mehr theoretisch gerichteter Arbeiten sei nur auf Hauptgesichtspunkte eingegangen; Einzelheiten an Zahlenwerten und Theorie übersteigen den Rahmen eines analytisch-chemischen Berichts.

M. Tokuoka und J. Ružička[3]) untersuchen die bereits früher von M. Tokuoka[4]) beschriebene Salzwirkung bei der Reduktion von

[1]) Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie **6**, 325 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 1345 (1935). — [2]) Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie **7**, 25 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 291 (1936). — [3]) Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie **6**, 339 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 1345 (1935). — [4]) Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie **4**, 444 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 2846 (1933).

Nitraten und Nitriten genauer und teilen eine Reihe von Zahlenwerten und Gesetzmäßigkeiten für den Einfluß verschiedener Ionenarten mit. Die in einer Verschiebung des Reduktionspotentials und einer Änderung des Grenzstroms bestehenden Erscheinungen, die in erster Linie von der Wertigkeit der Salz-Ionen abhängen, werden teils durch Adsorptionseffekte, teils durch Bildung von Ionenpaaren und Komplexen erklärt.

D. Ilcovič[1]) stellt die Abhängigkeit der Grenzströme von der Diffusionskonstanten, der Tropfgeschwindigkeit und der Tropfengröße fest, für die er die Gleichung

$$i = 0.63\, n\, F\, C\, .\, D^{1/2}\, .\, m^{2/3}\, .\, t^{1/6}$$

aufstellt; nach dieser ist der Grenzstrom eine Funktion der Konzentration der Lösung C, der aus den Ionenbeweglichkeiten errechenbaren Diffusionskonstanten D, der in der Sekunde aus der Capillaren austropfenden Quecksilbermenge m und der Tropfzeit T. n und F bedeuten die gewöhnlichen thermodynamischen Symbole. Das Gewicht und somit die Größe der Tropfen hängt erheblich von der angelegten Spannung ab (die Werte betragen bei 0,6 Volt annähernd das Doppelte derjenigen bei 3 Volt!). Dagegen erweist sich die in der Zeiteinheit ausfließende Quecksilbermenge als nahezu potentialunabhängig (hier ändert der Übergang von 0 auf 3 Volt den Wert nur um etwa 2%). Eine Reihe von weiteren mathematischen Beziehungen hinsichtlich der Grenzströme sei an dieser Stelle nur erwähnt.

Polarographische Messungen in Lösungen reiner Salze führen auch W. Kemula und B. Wenigerówna[2]) zu dem Ergebnis, daß für den Wert der Grenzströme nicht die Salzkonzentration allein maßgebend ist, vielmehr auch die Natur des Kations und bei gleichem Kation auch die des Anions eine Rolle spielt. Die Beträge der mit verschiedenen Kationen erhaltenen Grenzströme entsprechen in erster Linie den Überführungszahlen der betreffenden Kationen.

In einer dritten Arbeit über Diffusionsströme, die im besonderen die Zusammenhänge mit der Erneuerungsperiode der Kathodenoberfläche zum Gegenstand hat, bestätigt G. Semerano[3]) die Abhängigkeit der Größe der Diffusionswellen nicht nur von der Tropfengröße, sondern auch von der Tropfperiode des Kathodenquecksilbers (vergl. hierzu den vorhergehenden Bericht über die Arbeit von D. Ilcovič). Mit zunehmender Kathodenfläche und zunehmender Tropfgeschwindigkeit wächst die Höhe der Diffusionswellen (Empfindlichkeit!). Die größte Auswertungsgenauigkeit wird durch Vergleich von unter denselben Bedingungen erhaltenen Wellen vor und nach Zusatz bekannter Mengen des zu bestimmenden Stoffes erzielt. Der Verfasser erörtert noch eine Reihe von Sonderfragen.

---

[1]) Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie **6**, 498 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 3447 (1935). — [2]) Roczniki Chem. **14**, 406 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 1582 (1936). — [3]) Gazz. chim. ital. **65**, 289 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 968 (1936).

Die Stromspannungskurven bei kleinen Anoden untersucht V. Majer[1]) mit dem Ziel, zu ermitteln, von welcher Größe ab die Anode nicht mehr als unpolarisierbar angesehen werden darf, eine Frage, die wegen der in der Mikropolarographie erforderlichen kleinen Anodenoberflächen von erheblicher Bedeutung ist. Die bei 1,5, 15 und 1500 *qmm* Anodenoberfläche ausgeführten Messungen führen zu einer Reihe theoretisch bedeutsamer Ergebnisse. Wichtig erscheint vor allem die Feststellung, daß die Gestalt der polarographischen Kurven auch bei Anwendung kleinster Anoden die gleiche bleibt. Es verschieben sich lediglich die Knicke der Kurven etwas nach höheren Potentialwerten hin.

Bei der Anwendung solcher kleiner Anoden, und zwar zur Untersuchung von KCl- und KBr-Lösungen, beobachtet derselbe Verfasser[2]) eigenartige Passivitätsphänomene, die er auf der Grundlage der Passivitätstheorien von W. J. Müller und E. Müller erörtert und zu deuten versucht.

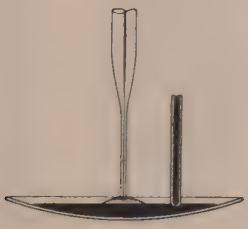


Abb. 27.

Abb. 28.

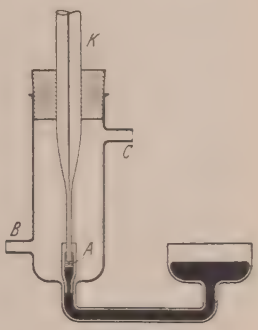


Abb. 29.

Eine Apparatur zu mikropolarographischen Untersuchungen an kleinsten Mengen Lösung und die hierbei erforderliche Arbeitstechnik entwickelt ebenfalls V. Majer[3]). Mit Rücksicht auf die große Zahl an wesentlichen Einzelheiten erscheint der Hinweis auf die Originalarbeit unerläßlich. Erwähnt sei lediglich, daß sich mit der beschriebenen Anordnung polarographische Elektrolysen auch in Wasserstoffatmosphäre noch mit 0,005 *ccm* durchführen lassen. Handelt es sich nicht um derart extrem kleine Flüssigkeitsmengen, so kommt man mit wesentlich einfacheren Hilfsmitteln aus. Für die Elektrolyse einer Lösung an freier Luft erweist sich die Untersuchung des Analysats in Form eines Makrotropfens auf großer Quecksilberoberfläche (Abb. 27) oder bei noch kleineren Flüssigkeitsmengen innerhalb einer dickwandigen Capillaren von 1,5—2 *mm* lichter Weite (Abb. 28) als durchaus brauchbar und zweckmäßig. Die Anordnung nach Abb. 28 gestattet Messungen bis herunter

[1]) Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie **7**, 146 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 291 (1936). — [2]) Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie **7**, 215 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 291 (1936). — [3]) Mikrochemie **18**, 74 (1935).

zu 0,01 *ccm* Flüssigkeit. Die trichterartige Erweiterung des einen Schenkels des Capillarrohres ist erforderlich, um die Quecksilberoberfläche auf praktisch gleicher Höhe zu halten, damit ein Kurzschluß mit der Tropfcapillaren vermieden wird. Im übrigen bedürfen die Abbildungen keiner weiteren Erläuterung. Eine ähnliche Vorrichtung für Halbmikrobestimmungen in Wasserstoffatmosphäre ist in Abb. 29 (S. 135) wiedergegeben. Hier kann einmal Wasserstoff durch die Lösung (A) geleitet werden, und zwar mittels der Capillare K, die für die eigentliche Messung gegen die Tropfcapillare ausgewechselt wird; außerdem kann im Außenraum eine Wasserstoffatmosphäre hergestellt werden. Auch hier gehen alle Einzelheiten aus der Abbildung klar hervor.

R. Klockmann.

Viscositätsmessung. Das Capillarviscosimeter von L. Ubbelohde[1]) hat O. Fitzsimons[2]) durch Einbau von zwei Capillaren von verschiedenem Durchmesser abgeändert und zwecks Erhöhung der Meßgenauigkeit in einen Thermostaten eingesetzt, der aus einem Dampfbad besteht. Die Arbeitsweise ist der sonst üblichen vollkommen gleich.

Ein Gerät zur Viscositätsmessung von Flüssigkeiten bei hohen Drucken hat C. C. Mason[3]) konstruiert. Bei diesem Apparat wird die Fallzeit eines cylindrischen Fallkörpers in einem Rohr bestimmt, in dem sich die Flüssigkeit befindet. Die Viscosität der Flüssigkeit ist umgekehrt proportional der dritten Potenz der Differenz zwischen dem Durchmesser des Fallkörpers und dem des Fallrohres und direkt proportional dem Unterschied zwischen den Dichten des Fallkörpers und der Flüssigkeit. Die Temperaturmessung erfolgt mittels eines Dampfdruckthermometers. Die Beobachtung der Bewegung des Fallkörpers geschieht auf folgendem Wege. In dem Fallkörper befindet sich ein Stück magnetischen Kobalts, an der Außenseite des Rohres sind im Abstand von je 7,5 *cm* Drahtspulen angebracht. Beim Durchgang des Magnetkörpers durch die Spulen wird der entstehende Stromstoß an einem Galvanometer beobachtet.

Ein Torsionsviscosimeter[4]), das von der Fa. A. Gallenkamp & Co., Ltd., London, hergestellt wird und mit dem die Zähigkeit von dickflüssigen Materialien, wie von Sirupen, Ölen, Schmieren, Leim, Farben, Firnissen usw. bestimmt werden kann, ist wie folgt gebaut. Es besteht aus einem Metallcylinder, der an einem dünnen Torsionsfaden hängt und zur Hälfte in einen Becher eintaucht, der den zu untersuchenden Stoff enthält. Am oberen Ende des Torsionsfadens befindet sich ein mit einem Zeiger versehenes Schwungrad, das über einer in Grade eingeteilten Scheibe rotieren kann und mit einer Feststellschraube sowie mit einer Nullstellung versehen ist. Es wird nunmehr der Dämpfungseffekt gemessen, den die Flüssigkeit auf den mit vorher genau bestimmbarer

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **98**, 424 (1934). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 345 (1935). — [3]) Proc. physic. Soc. **47**, 519 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 1063 (1935). — [4]) Journ. scient. Instrum. **11**, 328 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 1272 (1935).

Geschwindigkeit sich drehenden Metallcylinder ausübt. Mit dem Gerät werden jedoch nur untereinander vergleichbare Werte und keine absoluten Zähigkeiten gemessen.

Über ein Mikroviscosimeter hat F. M. Lidstone[1]) berichtet. Dieses besteht aus einer graduierten Capillare von etwa 30 *cm* Länge und 0.04 *cm* lichter Weite, deren Temperaturkonstanz durch einen Wassermantel gewährleistet ist. Es ist die einfachste Form eines Absolutviscosimeters. Das zu untersuchende Öl wird durch die Capillare hochgesaugt und darauf die Ausflußzeit zwischen zwei Strichmarken bestimmt. Aus dieser sowie unter Berücksichtigung der Maße der Capillare läßt sich daraufhin gemäß der Poiseuilleschen Gleichung die absolute Viscosität des Öls berechnen.

Auf die Bedeutung der Oberflächenspannung bei Zähigkeitsbestimmungen mit verschiedenen Meßgeräten hat W. Linke[2]) hingewiesen. Messungen wäßriger Lösungen von „Nekal" bei verschiedenen Konzentrationen ergaben beispielsweise einen Anstieg der Viscosität mit zunehmender Konzentration im Ostwald-Viscosimeter, dagegen einen Abfall der Englerzahl im Engler-Viscosimeter.

H. Brückner.

Maßanalyse. Den Reaktionsverlauf bei der Reduktion von Permanganat mit Oxalsäure in saurer Lösung haben kürzlich O. M. Lidwell und R. P. Bell[3]) näher untersucht. Dabei ergab es sich, daß wahrscheinlich intermediär ein Komplex der Formel $[Mn(C_2O_4)_3]'''$ auftritt. Das entsprechende Kaliumsalz $K_3Mn(C_2O_4)_3 \cdot 3\,H_2O$ kann rein dargestellt werden; seine Zersetzungsgeschwindigkeit zeigt in saurer Lösung eine ähnliche Charakteristik wie die Reduktion des Permanganats mit Oxalsäure. Der Theorie von H. F. Lanner[4]) über die Permanganatreduktion glauben die Verfasser nicht beipflichten zu können.

Einen zusammenfassenden Überblick über Austauschadorption und Adsorptionsindikatoren hat I. M. Kolthoff[5]) veröffentlicht. Ionen, die an Gitter-Ionen stark adsorbiert werden, können durch Austauschadsorption Gitter-Ionen gleicher elektrischer Ladung ersetzen. Wenn daher ein Niederschlag mit einer Salzlösung geschüttelt wird, die ein gegen ein Gitter-Ion vertauschbares Ion enthält, so findet eine nicht äquivalente Adsorption statt. Ein Beispiel hierfür bildet das System Bariumsulfat-Kaliumjodat, bei dem der Mechanismus der Austauschadsorption durch die Gleichung:

$$\underset{\text{Oberfläche}}{Ba^{\cdot\cdot}SO_4''} + \underset{\text{Lösung}}{2JO_3'} \rightleftarrows \underset{\text{Oberfläche}}{Ba^{\cdot\cdot}2JO_3'} + \underset{\text{Lösung}}{SO_4''}$$

dargestellt werden kann.

Eine wahre Adsorption spielt sich bei Salzen, die ein Ion mit dem Gitter gemeinsam haben, nur an aktiven Stellen ab. Wenn ein Nieder-

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. **54**, 189 T (1935). — [2]) Physik. Ztschrft. **36**, 45 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 3692 (1935). — [3]) Journ. of Chem. Soc. (London) 1935, S. 1303. — [4]) Journ. Americ. Chem. Soc. **54**, 2597 (1932). — [5]) Kolloid-Ztschrft. **68**, 190 (1934); siehe auch diese Ztschrft. **104**, 329 (1934).

schlag mit der Lösung eines solchen Salzes geschüttelt wird und das andere Ion das Gitter-Ion gleicher Ladung durch Austausch ersetzen kann, vollzieht sich zuerst ein Austausch, worauf die Fällung einer entsprechenden Menge des Gitter-Ions nachfolgt. Beide Arten der Adsorption (der Fällung gefolgte wahre und Austauschadsorption) können am gleichen Niederschlag auftreten. So ersetzt Wollviolett Sulfat-Ionen in der Oberfläche von Bleisulfat durch Austausch:

$$\underset{\text{Oberfläche}}{Pb^{\cdot\cdot}SO_4''} + \underset{\text{Lösung}}{\text{Wollviolett}''} \rightleftarrows \underset{\text{Oberfläche}}{Pb^{\cdot\cdot}\,\text{Wollviolett}''} + \underset{\text{Lösung}}{SO_4''}$$

Die scheinbare Meinungsverschiedenheit zwischen K. Fajans und T. Erdey Gruz[1]) einerseits und O. Hahn und L. Imre[2]) andererseits über die Formulierung der Adsorptionsregel findet somit eine zwanglose Erklärung unter Berücksichtigung des gleichzeitigen Vorkommens von wahrer und Austauschadsorption.

Kolloide Niederschläge können nur schwierig als Äquivalentkörper dargestellt werden. An solchen Niederschlägen findet zwischen adsorbierten fremden Ionen („Gegen-Ionen") und anderen gelösten Ionen derselben Ladung ein Austausch statt. So werden bei der Behandlung eines negativen Silberjodidsols, das nach längerer Elektrodialyse merkliche Mengen Jodwasserstoff adsorbiert enthält, mit verdünnter Bleinitratlösung die Wasserstoff-Ionen quantitativ durch Blei-Ionen ersetzt, bevor eine Ausflockung eintritt:

$$\underset{\text{Oberfläche}}{AgJ\,.\,J'\,|\,H^{\cdot}} + \underset{\text{Lösung}}{\tfrac{1}{2}\,Pb^{\cdot\cdot}} \longrightarrow \underset{\text{Oberfläche}}{AgJ\,.\,J'\,|\,\tfrac{1}{2}Pb^{\cdot\cdot}} + \underset{\text{Lösung}}{H^{\cdot}}$$

Bei der Adsorption von schwachen Elektrolyten an Hydroxyden muß zwischen molekularer und aktivierter Adsorption unterschieden werden. So wird Phenolphthalein oder Thymolphthalein ebenso wie Wasser oder Alkohol von Aluminiumhydroxyd molekular adsorbiert. In anderen Fällen, wie beim Lanthanhydroxyd, gibt die adsorbierte Säure ihre Protonen an die Hydroxyl-Ionen auf der Hydroxydoberfläche ab, es liegt demnach eine „aktivierte Adsorption" vor.

Die Reaktionsweise der Adsorptionsindikatoren wird durch Austausch und nicht durch wahre Adsorption erklärt. H. Brückner.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

R. Strohecker.

Untersuchung von Obstkonserven, Fruchtsäften, Sirupen. Mit der Wasserbestimmung in Trockenäpfeln haben sich F. D. Merrill, C. C. Baymiller und P. F. Nichols[3]) befaßt. Mehrere Vakuumöfen lieferten übereinstimmende Ergebnisse. Nur geringen Einfluß hatte

[1]) Ztschrft. f. physik. Chem. A **158**, 97 (1931). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **92**, 334 (1933). — [3]) Fruit Prod. Journ. Americ. Vinegar Ind. **14**, 232 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 1463 (1935).

die Beschickungshöhe. Gleichfalls nur geringen Einfluß hatten sowohl beim Vakuumofen wie auch beim Dampftrockenschrank die Stellung im Ofen, die Art des Trockenschälchens, die Feinheit der Mahlung, die Temperatur (80—75° beim Vakuumverfahren), die Luftbewegung im Vakuumofen, die Vakuumschwankungen, die Größe der Proben (5—20 *g*) und auch der Wassergehalt der Proben. Eine Trocknung von 2 Stunden und 50 Minuten im Dampftrockenschrank lieferte etwa dieselben Ergebnisse wie eine 6stündige Trocknung im Vakuumofen.

W. Schut[1]) hat die von J. Tillmans und J. Kiesgen[2]) empfohlene Formolzahl zur Beurteilung von Fruchtsäften, Fruchtlimonadensyrupen, Marmeladen und Weinen herangezogen. Traubenweine unterscheiden sich von Obstweinen durch eine höhere, mittlere Formolzahl. Traubenwein zeigt eine Formolzahl von 0,41—1,14, Obstwein eine solche von 0,06—0,13.

Zur Ausschaltung des Dextrinfehlers bei der Bestimmung des Glucosegehaltes in Sirupen und Limonaden empfiehlt I. Napoli[3]), 20 *ccm* der invertierten Lösung im 100 *ccm*-Kölbchen mit einigen Tropfen Salzsäure anzusäuern und mit Alkohol auf die Marke aufzufüllen. Nach 24—48 Stunden wird der Niederschlag abfiltriert, mit 25%igem Alkohol gewaschen, auf 50 *ccm* mit Wasser gelöst und die Lösung polarisiert.

R. Strohecker.

Zur Beurteilung von Weinbrand- und Rumkonfekt nehmen E. Reuchlin und C. Wilhelm[4]) Stellung. Sie sind der Meinung, daß die Übereinstimmung des Inhaltes mit der Bezeichnung des Konfektes von größerer Bedeutung ist als die Beurteilung nach dem Alkoholgehalt. Sie fordern für Weinbrandbohnen eine Mindestalkoholgrenze von 12 Vol.-%. Von großer Bedeutung ist in jedem Falle der Ausfall der Mickoprobe. Bei Rumkonfekt und Likörkonfekt geben die Verfasser eine Alkoholmindestgrenze nicht an, da die aus dem Handel stammenden Proben bei der Untersuchung Schwankungen im Alkoholgehalt von 0,54—8,4%, bezw. 10,06% aufwiesen. Den Untersuchungen lagen 34 Handelsproben zugrunde.

R. Strohecker.

Über die Untersuchung von Eiern berichten K. Braunsdorf und W. Reidemeister[5]). Sie haben verschiedene Untersuchungsverfahren auf ihre Brauchbarkeit hin geprüft. Nach ihren Erfahrungen ist die Bestimmung der Gefrierpunktsdifferenz nach P. Weinstein[6]) besonders wertvoll. Die Differenzzahl, die sich auf die Eigelbmischung 2 + 1 (2 Teile Eigelb + 1 Teil physiologische Kochsalzlösung) bezieht, beträgt bei vollfrischen Eiern im allgemeinen über 10 und schwankt bis zu 4 Einheiten. Als äußerste Grenze ist der Wert 9 anzusehen. Als niedrigste Differenz-

[1]) Chem. Weekbl. **32**, 371 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2147 (1935). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **53**, 126 (1927); vergl. diese Ztschrft. **73**, 238 (1928). — [3]) Ind. ital. conserve aliment. **9**, 103 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 156 (1934). — [4]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **67**, 621 (1934). — [5]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **68**, 59 (1934). — [6]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **66**, 48 (1933); vergl. diese Ztschrft. **97**, 57 (1934).

zahl für frische Eier sehen die Verfasser 7 an. Konserveneier zeigten Werte von 3—6. Auch bei Eiern, die längere Zeit an der Luft aufbewahrt worden waren und bei Kühlhauseiern wurden erniedrigte Werte beobachtet.
R. Strohecker.

Zur Bestimmung der pektolytischen Kraft von Filtrationsenzymen schlagen A. Mehlitz und H. Maaß[1]) folgendes verbessertes Verfahren vor: 200 *ccm* einer 1,7—2,3 *g* Calciumpektat in 100 *ccm* liefernden Pektinlösung, die einen p_H-Wert von 2,6 aufweist, werden in einem 250 *ccm*-Kolben mit eingeschliffenem Glasstopfen mit genau 1,00 *g* Enzympräparat versetzt. 5 Minuten wird gründlich gemischt und dann 15 Stunden bei 37—38° im Thermostaten fermentiert. Danach werden schnell 10 *ccm* einer Lösung von 40 Vol.-% Formalin zugesetzt. Nach dem Abkühlen filtriert man durch ein Faltenfilter. 25 *ccm* Filtrat werden in einen 250 *ccm*-Meßkolben mit 80° warmem destillierten Wasser unter quirlender Bewegung bis zum Hals gefüllt und nach dem Abkühlen auf die Marke aufgefüllt. Zur anschließenden Calciumpektatbestimmung werden 10 *ccm* der gut gemischten Lösung im 400 *ccm*-Becherglas mit 80 *ccm* destilliertem Wasser und danach mit 10 *ccm* n-Natronlauge versetzt. Nach mindestens 7 Stunden werden je 50 *ccm* n-Essigsäure und 2 n-Calciumchloridlösung zugegeben. Man kocht jetzt 3 Minuten, filtriert den Niederschlag auf ein gewogenes Filter (Schleicher & Scholl, Nr. 589, 11 *cm*), wäscht bis zum Verschwinden der Chlorreaktion aus und trocknet im Wägeglas mindestens 6 Stunden bis zur Gewichtskonstanz. Das gewogene Restpektin in *mg*, multipliziert mit dem Faktor 1,05, wird von der in 10 *ccm* unfermentierter Lösung enthaltenen Calciumpektatmenge abgezogen, wodurch man die Menge des abgebauten Pektins erhält. Durch Multiplikation mit 5 erhält man die pektolytische Wertigkeit (Einheiten nach Mehlitz). R. Strohecker.

Eine Mikrobestimmung des Glycerins auf jodometrischem Wege beschreibt F. v. Bruchhausen[2]). Die Methode benötigt den Mikromethoxylapparat nach F. Pregl. Als Waschflüssigkeit wurde teils eine Aufschwemmung von rotem Phosphor, teils eine Lösung, die 3% Natriumthiosulfat und 1% Natriumcarbonat enthielt, verwendet. Die letztere Lösung hat den Verfasser jedoch nicht befriedigt. In das Zersetzungskölbchen bringt man 1,5 *ccm* Jodwasserstoffsäure (D 1,7), 0,2 *g* Jod und unter Kühlung 0,1 *g* roten Phosphor. Alsdann werden 0,3—0,5 *g* der etwa 1%igen Glycerinlösung eingewogen. Unter Einleiten von Kohlendioxyd wird das Ganze etwa 1½ Stunden in schwachem Sieden gehalten. Man leitet das entweichende Isopropyljodid in 4 *ccm* einer Lösung von 20% Natriumacetat in Eisessig, der man 3 Tropfen Brom zugesetzt hat. Danach wird der Inhalt der Vorlage in einen Sendtnerkolben gegeben, in dem sich eine wäßrige Lösung von 0,3 *g* Natriumacetat befindet; zur Entfernung des Bromüberschusses werden einige Tropfen Ameisensäure zugesetzt. Nach Zerstörung des Broms gibt man 0,3 *g* Kaliumjodid und

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **70**, 180 (1935). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **68**, 32 (1934).

1 *ccm* 25%ige Schwefelsäure zu und titriert das ausgeschiedene Jod mittels 0,0333 n-Thiosulfatlösung (1 *ccm* Thiosulfatlösung entspricht 0,51 *mg* Glycerin). R. Strohecker.

Die Physiologie des Geruchs und Geschmacks von Spirituosen hat C. Luckow[1]) behandelt. Branntweine, die unter Verwendung von Leitungswasser, destilliertem Wasser und Permutitwasser hergestellt worden waren, zeigten keine Qualitätsunterschiede. Auch der Kohlensäure der Mineralwässer scheint eine duftverstärkende Wirkung nicht zuzukommen. Alkohol ruft, bei 30% beginnend, einen immer schärfer werden Geschmack hervor, bei 38% wirkt der Alkohol erhitzend, bei 40% zusammenziehend auf die Schleimhäute. Der Einfluß der Asbestfiltration ist in einer rein mechanischen Wirkung, nämlich in der Zurückhaltung der Schwebestoffe, zu suchen. Zusatz von organischen Säuren bedingt mitunter ein lebhafteres Aroma. Zusatz von anorganischen Chemikalien wie Pottasche, Kochsalz, Salmiakgeist, Perhydrol wirkt qualitätsverbessernd. Vanillinzusatz dagegen verfeinert das Aroma im Gegensatz zu Cumarin. Bessere Erfolge erzielt man mit cumarinhaltigen Drogenauszügen. Eine Qualitätsverbesserung durch Milchzucker wurde nicht beobachtet, dagegen ist Honig ein geeignetes Verfeinerungsmittel. Weitere Verfeinerungsmittel für Edelbranntweine sind Weindestillat, Weinhefedestillat, Rum, Arrak und Himbeergeist. R. Strohecker.

Untersuchung von Fleisch. Mit dem Nachweis fleischrötender Chemikalien hat sich A. Beythien[2]) befaßt. Er beschäftigt sich in erster Linie mit der Prüfung auf Phosphate und Acetate. Den Phosphatzusatz erkennt man an der Erhöhung des von Natur aus vorhandenen Phosphorsäuregehaltes. Der mittlere Gehalt an Phosphorsäure (P_2O_5) für 100 *g* frisches, fettfreies Fleisch beträgt 370,7 *mg*. Der Verfasser sieht einen Phosphorsäuregehalt von über 0,5% schon als stark verdächtig an. Ein Zusatz von 1% Dinatriumphosphat bedingt eine Erhöhung von etwa 200 *mg*. Deutlicher werden die Unterschiede bei der wasserlöslichen Phosphorsäure. Der mittlere Gehalt der wasserlöslichen Phosphorsäure in Rindfleisch beträgt 0,245%. 1% Dinatriumphosphat erhöht ihn um 200—300 *mg*. Auch das Verhältnis von wasserunlöslicher zu wasserlöslicher Phosphorsäure kann herangezogen werden. Es beträgt im Mittel 1:2,59 und wird durch 1% Dinatriumphosphat auf 1:4,0 im Durchschnitt verschoben. Besser als in der Erhöhung des Phosphorsäuregehaltes äußert sich der Phosphatgehalt in der Erhöhung des Natriumgehaltes. Natürliches Fleisch enthält 0,01—0,05% Na_2O, 1% Dinatriumphosphat erhöht auf 0,20—0,35%. Bezieht man den Natriumgehalt auf die Asche, so ergaben sich bei natürlichem Fleisch Na_2O-Gehalte von 9,81—13,78%, nach 1% Phosphatzusatz 21,2%. Auch das Verhältnis $K_2O:Na_2O$ wird durch Phosphatzusatz merklich verschoben. Bei natürlichem Rindfleisch wurde ein Verhältnis von 23,06—28,51:10, bei 1% Phosphat enthaltendem ein solches von 11,57:10 gefunden. Natriumacetatzusatz erhöht den Natriumgehalt und die Alkalität der Asche. Der Gehalt der Asche an

[1]) Deutsche Nahrungsm. Rundschau 1935, S. 163. — [2]) Pharm. Zentralhalle **76, 545 (1935).**

Na_2O wird bei 1%igem Zusatz von 9,8—13,8 auf 17,1—17,4 erhöht, das Verhältnis $K_2O:Na_2O$ von 23,1—28,5 auf 11,8—13,2:10 erniedrigt. Die an sich saure Fleischasche wird durch Acetatzusatz nach der alkalischen Seite verschoben. Während natürliches Rindfleisch eine negative Alkalität von —4,55 aufweist, beträgt sie nach Phosphatzusatz theoretisch +2. Praktisch gesehen liegen die Verhältnisse etwas komplizierter, da infolge des Natriumacetatzusatzes Schwefelsäure und Salzsäure, die anderenfalls verloren gehen, in der Asche verbleiben. R. Strohecker.

Untersuchung von Milch und Milchprodukten. Mit der Bestimmung von kleinen Kupfermengen in Milch haben sich L. W. Conn, A. H. Johnson, H. A. Trebler und V. Karpenko[1]) befaßt und die vorgeschlagenen Methoden einer kritischen Prüfung unterzogen. Die empfehlenswerteste Methode ist danach das Natriumdiäthyldithiocarbamat-Verfahren, sofern man das Metall zunächst durch Schwefelwasserstoff fällt oder mittels Elektrolyse niederschlägt. Die Verfasser verfahren in der Weise, daß sie den durch Zentrifugieren abgetrennten Kupferniederschlag in ammoniakalische Lösung bringen. Zur Entfernung störender Stoffe wird nochmals zentrifugiert. Ein aliquoter Teil, der 0,001—0,005 *mg* Kupfer enthält, wird mit 2 *ccm* Ammoniak versetzt und auf 10 *ccm* gebracht. Darauf setzt man 1 *ccm* einer 0,1%igen wäßrigen Lösung von Natriumdiäthyldithiocarbamat zu, mischt und vergleicht unmittelbar danach mit in gleicher Weise hergestellten Kupferstandardlösungen. Die Genauigkeit beträgt 0,002 *mg* Kupfer. In Rohmilch wurden 0,051—0,132 *mg/l*, im Durchschnitt 0,077 *mg* festgestellt. Bei pasteurisierter Milch schwankten die Werte von 0,088—0,741 *mg/l*. Trockenmilchpulver enthielt 1,37—17,15 *mg/kg*. In Gemeinschaft mit J. Tillmans[2]) hat der Berichterstatter schon vor längerer Zeit auf ähnliche Befunde hingewiesen.

Eine genaue Bestimmung von Calcium, Magnesium und Phosphor in Kondensmilch beschreiben C. H. Whitnah und H. L. Anderson[3]): 50 *g* gute durchgemischte Kondensmilch werden bei 120° im elektrischen Ofen getrocknet und dann verkohlt. Hierauf stellt man die verwendete Schale in einen kalten elektrischen Ofen, den man nunmehr innerhalb 1,5—2,5 Stunden auf 550° bringt und bis zum konstanten Gewicht der Schale auf dieser Temperatur hält (14—20 Stunden). Das Calcium wird als Phosphat und Oxalat abgetrennt. Nach Veraschen bei 570° wird der Niederschlag in Carbonat und Phosphat übergeführt; man trocknet bei 150° und wägt. Man löst dann in Salzsäure auf, trennt das Calcium als Phosphat ab und bringt es nach Erhitzen auf 535° zur Wägung. Magnesium wird aus der nach Fällung des Calciums erhaltenen Lösung als Phosphat gefällt. Man erhitzt den Niederschlag auf 585° und wägt als Magnesiumpyrophosphat. Etwa noch vorhandenes Phosphat wird mittels Magnesiamischung gefällt und als Pyrophosphat zur Wägung gebracht.

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 15 (1935). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungsm. u. Genußm. **47**, 377 (1924). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 46 (1935).

Zum Nachweis der Dauerpasteurisierung der Milch nehmen J. Pien und J. Baisse[1]) Stellung. Die Verfasser weisen darauf hin, daß der nach der weiter unten beschriebenen Methode erhaltene Schern-Gorli-Ring[2]) sich sehr wohl zur Unterscheidung der Rohmilch von einer 20 Minuten auf 66—67° erhitzten Milch unterscheidet. Pasteurisierte Milchproben liefern einen weißen Rahmring über der blauen Milchflüssigkeit, während bei Rohmilch auch der Rahmring blau ist. Die gleichen Erscheinungen wie bei dauererhitzter Milch liefert das 1 Minute lange Erhitzen auf 75°. Milch, die kürzer als 20 Minuten und unter 66° erhitzt worden ist, und Mischungen mit Rohmilch sind durch zwei übereinander gelagerte Ringe ausgezeichnet. Die Acidität der Milch, zugesetzte Konservierungsmittel und Entrahmungen (bis 30%) sind ohne Einfluß auf die Ergebnisse. Dagegen stören Wässerungen über 5%. Die Methode wurde wie folgt durchgeführt: 5 *ccm* Milch werden in einem Reagensrohr mit 2 Tropfen einer Indigosuspension (siehe unten) vermischt und nach 2 Stunden beobachtet. Man kann die Ringbildung durch Erwärmen auf 30° beschleunigen. Der Ring ist dann noch ½ Stunde sichtbar. Die Indigosuspension wird in folgender Weise bereitet: 1 *g* Casein wird in einigen *ccm* 0,1 n-Natronlauge aufgelöst, die Lösung wird mit Wasser auf 100 *ccm* ergänzt. Mit dieser Lösung verreibt man 1 *g* Indigo. Die Suspension wird durch Watte filtriert. Die einzelnen Indigoteilchen sollen höchstens einige μ groß sein. Zum Schluß fügt man noch 5 *ccm* 5%ige Phenollösung zu.

Mit dem Nachweis von gewässerter Milch hat sich B. Davies[3]) befaßt. Er weist zunächst darauf hin, daß der Refraktionswert, die Leitfähigkeit und der Polarisationswert wegen der natürlichen täglichen und jahreszeitlichen Schwankungen der Milchzusammensetzung einzeln nicht zum Nachweis von Milchwässerungen herangezogen werden dürfen. Dagegen gestatten die drei Werte in geeeigneter Kombination einen zuverlässigen Schluß. Der Verfasser gibt hierzu ausführliche Ableitungen, die zweckmäßig im Original nachgelesen werden. R. Strohecker.

Untersuchung von Fetten und Ölen. Zur Bestimmung von Butterfett in Gegenwart von Cocosöl empfehlen F. F. Flanders und Anna D. Truitt[4]) eine abgeänderte Kirschnerzahl[5]). Die Methode wird in folgender Weise durchgeführt: Zunächst bestimmt man in üblicher Weise die Reichert-Meißlzahl. Zu den zu Ende titrierten 110 *ccm* setzt man 5 *ccm* einer 10%igen Silbernitratlösung und läßt unter öfterem Umschütteln 30 Minuten stehen, wobei man mit einem Stopfen verschließt. Man filtriert dann durch ein 9 *cm*-Filter, ohne auszuwaschen. Den Niederschlag spült man dann in einem Scheidetrichter und weiterhin den verwendeten Kolben gleichfalls mit möglichst wenig kaltem Wasser aus. Alsdann gibt man in den Kolben 15 *ccm* 0,1 n-Schwefelsäure und gießt die Lösung durch das verwendete Filter in den Scheidetrichter. Nachdem man das Filter nochmals mit etwas Wasser gewaschen hat,

[1]) Ann. falsific. **28**, 403 (1935). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **92**, 310 (1933). — [3]) Journ. Dairy Research **6**, 56 (1935). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 286 (1934). — [5]) Vergl. diese Ztschrft. **44**, 811 (1905).

verschließt man den Scheidetrichter und schüttelt bis sich alles gelöst hat. Man schüttelt danach mit 15 *ccm* Chloroform aus, läßt absitzen, zieht die Chloroformlösung ab und filtriert sie durch ein trockenes Filter in einen 150 *ccm*-Erlenmeyerkolben. Man wiederholt das Ausschütteln 2mal mit je 10 *ccm* Chloroform. Das Filter wird mit 25 *ccm* Chloroform nachgewaschen. Nach Zusatz von 3—4 Tropfen einer Lösung von Phenolphthalein in absolutem Alkohol titriert man mittels 0,1 n-Natriumäthylatlösung. Die gesamte Bestimmung ist in Abwesenheit von Wasser durchzuführen. Die Äthylatlösung wird aus reinem Natrium und absolutem Alkohol hergestellt. Die verbrauchten *ccm* geben die sogenannte Kirschner-Flanders-Zahl an. Den Butterfettgehalt berechnen die Verfasser nach folgender Gleichung:

$$\% \text{ Butterfett} = \frac{(A-B) + C \times 100}{28},$$

in der A die Reichert-Meißl-Zahl, B die Kirschner-Flanders-Zahl, C die Korrektion für die Kirschner-Flanders-Zahl des Butteranteils bedeutet. Der Wert ist nachstehender Tabelle zu entnehmen:

%	Kirschner-Flanders-Zahl für Butter	%	Kirschner-Flanders-Zahl für Butter
100	4,0	40	1,2
90	3,5	30	0,8
80	3,0	20	0,5
70	2,5	10	0,25
60	2,05	5	0,1
50	1,6		

H. Atkinson[1]) hat sich mit den „Bariumwerten" des Butterfettes verschiedener Tierarten befaßt. Die Bariumwerte wurden in folgender Weise ermittelt: 2 *g* Fett werden verseift, die Lösung wird gegen Phenolphthalein neutralisiert und nach dem Abkühlen auf 100 *ccm* gebracht. 25 *ccm* davon werden in einen weithalsigen Kolben pipettiert, mit 70 *ccm* destilliertem Wasser verdünnt und mit einer Menge 0,1 n-Bariumchloridlösung versetzt, die dem aus der Verseifungszahl sich ergebenden Titrationswert der Fettsäuren gleichkommt. Vor dem Schütteln füllt man auf 100 *ccm* auf und schüttelt jetzt 1 Minute kräftig. Nach Filtration durch ein trockenes Faltenfilter werden 50 *ccm* des Filtrates mit der gleichen Menge Wasser verdünnt, der Bariumüberschuß wird mittels 0,05 n-Lösung von Kaliumpalmitat in 85%igem Alkohol und Bromthymol als Indikator titriert. Der Titrationswert, multipliziert mit $\frac{56}{5}$, ergibt den Bariumwert in *mg* KOH für 1 *g* Fett. Verschiedene Butterarten, wie Ziegenbutter, Kuhbutter usw., zeigten Werte zwischen 42 und 62, während andere tierische Fette einen Wert von 6 ergaben.

[1]) Analyst **59**, 481 (1934).

Mit einer neuen Fettkonstante, dem „Unterchlorigsäurewert", haben sich M. Goswami und G. L. Basu[1]) befaßt. Nachstehend die Methode: 0,12—0,125 *g* Öl werden mit 25 *ccm* alkoholischer 0,2 n-Kalilauge verseift. Der Laugeüberschuß wird mittels Salzsäure und Bromthymolblau genau neutralisiert. Nach Verdunsten des Alkohols nimmt man die Seife in Wasser auf und verdünnt in einem 750 *ccm*-Kolben auf 600 *ccm*. Man setzt dann 5—8 *ccm* Natriumhypochloritlösung, die einen kleinen Sodaüberschuß enthält und von der 5 *ccm* 20—25 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung entsprechen, sowie so viel Schwefelsäure hinzu, daß das freie Natriumcarbonat neutralisiert und die unterchlorige Säure in Freiheit gesetzt wird. Man verschließt mit einem Gummistopfen, durch den ein mit Jodkaliumlösung gefüllter Tropftrichter ragt. Man läßt zunächst im Dunkeln 5—15 Minuten stehen. Alsdann gibt man die Jodkaliumlösung zu, schüttelt um, wäscht den Trichter nach und titriert nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure das in Freiheit gesetzte Jod mittels Thiosulfats zurück. Gleichzeitig wird ein blinder Versuch angestellt. (1 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung entspricht 0,002625 *g* HOCl.) Es ergaben sich folgende Zahlen für den Unterchlorigsäurewert:

Erdnußöl . .	18,1	Senföl . .	22,3
Büffelfett .	7,3	Sesamöl .	22,7
Cocosfett .	1,9	Leinöl . .	38,2
Olivenöl . .	18,2	Fischöl . .	18,2

Beiträge zum Studium der Jodzahlschnellmethode bei Ricinusöl haben R. Klatt und K. G. Margosches[1]) geliefert. Nach einer Besprechung der Zusammensetzung des Ricinusöles werden die sich gegenüber anderen Fetten ergebenden Unterschiede hervorgehoben. Die Sonderstellung des Ricinusöles ergibt sich aus seinem Gehalt an Oxyfettsäuren. Die Verfasser zeigen, unter welchen Versuchsbedingungen oxyfettsäurehaltige Öle bezüglich der Jodzahlschnellmethode eine Sonderstellung hinsichtlich Jodzahlwert und Säurebildung einnehmen. Bei Untersuchungen zeigte sich, daß bei Ricinusöl und Ricinolsäure nicht wie bei den anderen Fetten der Jodüberschuß erhöht werden kann, ohne daß gleichzeitig die Jodzahl steigt. Als Einwage verwendet man bei Ricinusöl zweckmäßig 0,30—0,32 *g*, bei Ricinolsäure 0,25—0,26 *g*. Der Standardjodzahlwert nach Hanuš wurde bei der Jodzahlschnellmethode nach 15 Sekunden, der „5 Minuten-Wert" nach 3 Minuten erreicht. Während man bisher bei Oxygruppen enthaltenden Ölen und Fettsäuren aus der Wasserstoff-Ionen-Konzentration der Emulsion auf die angelagerte Jodmenge geschlossen hat, haben die Verfasser den umgekehrten Weg eingeschlagen. Sie isolierten die Reaktionsprodukte und ermittelten ihren absoluten Jodgehalt. Die Verfasser besprechen weiter die Ursachen der erhöhten Säurebildung. Es bestehen zwei Möglichkeiten: Einmal ist eine durch den Gehalt an negativen Gruppen bedingte, gleichzeitig mit der JOH-Anlagerung einhergehende Abspaltung von HJ möglich, zum andern kann die Zersetzungsreaktion $2\,HOJ \longrightarrow 2\,HJ + O_2$ in Er-

[1]) Analyst **59**, 533 (1934). — Fettchem. Umschau **42**, 183 (1935).

scheinung treten. Was den Einfluß verschiedener negativer Gruppen auf die Höhe der Anlagerung angeht, so wurde festgestellt, daß die Anlagerung in folgender Reihenfolge abnimmt: Ricinusöl, Ricinolsäure, acetyliertes Ricinusöl.

Zur Bestimmung der Rhodanzahl empfehlen W. J. Wiley und A. H. Gill[1]) die Verwendung von 0,4 *g* Substanz und 50 *ccm* Rhodanlösung an Stelle von 0,2 *g* Substanz und 25 *ccm* Rhodanlösung. Die Werte zeigen dann dieselbe Genauigkeit wie die entsprechenden Jodzahlen.

Über die Kreis-Reaktion bei ungesättigten fetten Ölen berichtet J. M. Aas[2]). Der Verfasser hat die Kreisreaktion, die als quantitative Methode bisher nicht befriedigte, zu einer brauchbaren quantitativen Methode umgestaltet: 1 Raumteil Öl wird mit 1 Teil konz. Salzsäure $^1/_2$ Minute geschüttelt, dann wird 1 Teil 0,5%ige alkoholische Phloroglucinlösung zugesetzt und wieder $^1/_2$ min geschüttelt. Darauf schüttelt man mit 3 Teilen Äther aus. Nach 4 min ist die Mischung in zwei Schichten getrennt. Die obere Schicht, bestehend aus 1 Teil Öl und 2 Teilen Äther, zeigt die Farbe des Öles, die untere, bestehend aus 1 Teil Salzsäure, 1 Teil Alkohol und 1 Teil Äther, zeigt die rote Kreisfarbe, die man in 20 *mm* Schichtdicke sofort mit der roten Glasscheibe des Rosenheim-Schuster-Colorimeters vergleichen kann. Der erhaltene Wert wird in Lovibondeinheiten ausgedrückt und als Kreiszahl angegeben. Bei Kreiszahlwerten von über 10 wird die Farbschicht mit Wasser verdünnt und das Ergebnis linear umgerechnet. Die rote Farbe soll dem Beerschen Gesetz entsprechen. Der Verfasser weist jedoch darauf hin, daß die Methode nur für frische und schwach ranzige Öle ein angenähertes Maß für die Verdorbenheit gibt.

Mit der Bestimmung von Aldehyden in ranzigen Fetten hat sich Colin H. Lea[3]) befaßt. Auf Grund der Tatsache, daß Aldehyde insbesondere Heptyl- und Nonylaldehyd für den eigenartigen Geruch oxydierter Fette verantwortlich zu machen sind, hat der Verfasser eine Methode ausgearbeitet, um die genannten Aldehyde in Ölen und Fetten zu ermitteln. Das Verfahren gestattet diese Feststellung mit einer Genauigkeit von 0,001%. Die Methode wird in folgender Weise durchgeführt: Je 1 *g* des zu untersuchenden Fettes wird in einem 70 *ccm*-Kolben in 2 *ccm* Petroläther, wenn nötig unter Erwärmen, aufgelöst. Darauf gibt man 20 *ccm* 0,5 n-Bisulfitlösung (66,2 *g* wasserfreies Natriumcarbonat werden in 450 *ccm* Wasser gelöst, die Lösung wird mit Schwefeldioxyd gesättigt und dann auf 500 *ccm* aufgefüllt, die so erhaltene Lösung wird zehnfach verdünnt) zu und schüttelt (240mal in der Minute) bei 20° im Dunkeln. Den Inhalt des Kolbens gießt man in ein Zentrifugenglas, zentrifugiert 5 Minuten bei 2—3000 Umdrehungen in der Minute und pipettiert 15 *ccm* der klaren wäßrigen Schicht in einen 150 *ccm*-Erlenmeyerkolben. Man setzt jetzt zunächst n-Jodlösung, dann 0,05 n- und schließlich 0,002 n-Jodlösung zu, bis der Bisulfitüberschuß beseitigt

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 298 (1934). — [2]) Fettchem. Umschau **41**, 113 (1934). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 241 (1934).

ist. Falls übertitriert wird, gibt man 1—2 Tropfen verdünnte Thiosulfatlösung zu, indem man unter Zusatz von Stärke und 1 *g* KJ auf den Endfarbton einstellt. Hierauf fügt man 3 *g* reines Natriumbicarbonat zu und so lange 0.002 n-Jodlösung, bis der Endfarbton erreicht ist. In ähnlicher Weise wird ein Blindversuch ausgeführt. Zweckmäßig titriert man im Dunkeln unter Verwendung einer Tageslichtlampe.

Kritische Betrachtungen über die Methoden zur Analyse von bulgarischem Rosenöl haben R. Garnier und S. Sabetay[1]) angestellt. Nach einer Besprechung der verschiedenen Rosenölsorten behandeln die Verfasser die physikalischen und chemischen Untersuchungsmethoden. Die sehr ausführlichen Darlegungen werden zweckmäßig im Original nachgelesen. In einer Tabelle sind die Untersuchungsdaten der verschiedenen Rosenölsorten zusammengestellt.

R. Strohecker.

Untersuchung von Getreide, Mehl und Mehlerzeugnissen. Mit der Bestimmung der Ranzidität von Mehlen, Grießen und Teigwaren hat sich J. Berlie[2]) befaßt. Zur Anwendung gelangt folgende Methode: 5 *g* der fein pulverisierten Substanz werden mit 40 *ccm* einer Mischung von 30 Teilen Alkohol, 30 Teilen Äther und 40 Teilen Chloroform ausgezogen. Nach beendigter Extraktion gibt man in den die Fettsubstanz enthaltenden Kolben 5 *ccm* reine Essigsäure und 5 *ccm* einer alkoholischen Lösung von 5 *g* Jodkalium in 200 *ccm* 95%igem Alkohol und 50 *ccm* destilliertem Wasser. Man verschließt den Kolben und läßt 24 Stunden im Dunkeln stehen. Danach wird das ausgeschiedene Jod mittels 0.02 n-Thiosulfatlösung und Stärke titriert. Die für 100 *g* Substanz verbrauchten *ccm* Thiosulfatlösung, dividiert durch den prozentualen Fettgehalt geben den „Ranzigkeitsgrad" an. Der Ranzigkeitsindex ergibt sich aus folgender Formel:

$$\text{Index} = \text{Ranzigkeitsgrad} \times 0{,}00254.$$

Ein Mehl oder dergleichen ist als ranzig anzusprechen, wenn der Index über 0.100 liegt. Werte von 0.080 sind verdächtig.

Auf die Bedeutung der reduzierenden Kraft von Getreide und Mehlen für die Qualitätsprüfung weist P. Potel[3]) hin. Die Prüfung wird in folgender Weise durchgeführt: 2 *g* Mehl oder grob gemahlenes Getreide werden mit 25 *ccm* destilliertem Wasser und 1 *ccm* 10%iger KNO_3-Lösung vermischt. In verschlossenen Gefäßen läßt man 6 Stunden bei 38° stehen. Nach dem Zentrifugieren setzt man zu 10 *ccm* der klaren Flüssigkeit 3 Tropfen Äthylaldehyd und bestimmt mit Hilfe des Grießschen Reagenses das gebildete Nitrit. Die Methode liefert mit der Methylenblaureduktion übereinstimmende Werte. Der Verfasser fand, daß das Reduktionsvermögen in engem Zusammenhang mit der Getreide- und Mehlqualität steht. Erhöhtes Reduktionsvermögen entspricht einem unelastischen aber schlaffen Kleber, während geringes Reduktionsvermögen einen elastischen Kleber anzeigt. Alle verbessernden

[1]) Ann. falsific. **27**, 264 (1934). — [2]) Ann. falsific. **27**, 277 (1934). — [3]) Ann. falsific. **28**, 463 (1935).

Manipulationen wie Erhitzen, Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd und das Altern der Mehle bedingten eine Abnahme des Reduktionsvermögens.

M. Arpin[1]) weist darauf hin, daß gefärbte Punkte in Mehl und Brot nicht ohne weiteres auf die Verwendung von durch Eosin oder Methylenblau denaturiertes Getreide schließen lassen. Er hat die Ursache der Farbflecken verschiedentlich feststellen können. Es handelt sich bei den in Frage stehenden Proben um Mehle, die in einem Waggon oder dergl. transportiert wurden, in welchem vorher Farbstoffe versandt worden waren. Die verwendeten Mehlsäcke wurden dabei verunreinigt und übertrugen die Farbstoffe auf das Mehl. Ergänzend teilt P. Nottin[2]) eine Methode mit, die es gestattet, die Menge des vorhandenen Methylenblaus festzustellen: 20 *g* Mehl werden mit Äther erschöpfend ausgezogen. Nach Entfernung des Äthers wird der Rückstand mit 95%igem Alkohol extrahiert. Nach dem Abkühlen dekantiert man den gefärbten Alkohol und wäscht mit 1 *ccm* kaltem Alkohol nach. Der alkoholische Auszug wird fast zur Trockne verdampft, wobei sich wiederum Stickstoffverbindungen abscheiden, die man mit 1 *ccm* kaltem Alkohol wieder auswäscht. Bei Anwesenheit von Methylenblau ist die Lösung blaugrün gefärbt. Man läßt sie nunmehr von Filtrierpapier aufsaugen und trocknet das Papier an der Luft. Mit Hilfe von Papierstreifen, die man aus bekannten Mengen Methylenblau hergestellt hat, läßt sich ein Überblick über die im Mehl vorhandene Menge Methylenblau gewinnen.

Mit der Beimengung von denaturiertem Getreide, bezw. Mehl zu normalem Mehl, hat sich Roger Pannier[3]) befaßt. Zum Nachweis der Farbflecken empfiehlt der Verfasser folgendes Verfahren: Auf einer Glasplatte (13 *cm*/18 *cm*) verteilt man 5 *g* des zu untersuchenden Mehles wie bei der Pekarprobe. Dann trocknet man 10 Minuten im Dampftrockenschrank. Man legt das Glas schräg in ein Gefäß mit Wasser, wobei die eingeschlossene Luft entweicht, und beobachtet das Auftreten blauer Flecken im Mehl. Hierauf nimmt man die Platte aus dem Wasser heraus und läßt abtropfen. Nach 10—20 Minuten erscheinen die sehr gut sichtbaren Farbflecken.

J. T. Sullivan[4]) bespricht die Brauchbarkeit der verschiedenen Stärkebestimmungsmethoden. Er kommt zu dem Schluß, daß nur wenige und diese auch nur in engen Grenzen empfehlenswert sind. Weder Säuren noch diastatische Enzyme sind für genaue Ergebnisse genügend spezifisch. Mit der Weiterentwicklung besser gereinigter, spezifischer Enzyme wird man dem Ziele näher kommen. Methoden, die auf anderen chemischen und physikalischen Eigenschaften beruhen, wie z. B. die Löslichkeit in Säuren und Salzen, die Unlöslichkeit in Jod oder Salzlösungen, bedürfen der Weiterentwicklung.

Jede Stärke enthält zwei verschiedene Komponenten, von denen die eine leicht von wäßriger Alkalilauge angegriffen wird, während der

---

[1]) Ann. falsific. **27**, 211 (1934). — [2]) Ann. falsific. **27**, 215 (1934). — [3]) Ann. falsific. **27**, 293 (1934). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 311 (1935).

andere Teil dem Angriff widersteht. Der zuerst genannte Anteil wird als alkali-labil, der widerstandsfähige Anteil als alkali-stabil bezeichnet. T. C. Taylor, H. H. Fletcher und M. H. Adams[1]) haben sich mit der Bestimmung des alkali-labilen Wertes von Stärke und Stärkeprodukten befaßt. Empfohlen wird folgende Methode: 50 *mg* Substanz werden in einer Glasröhre (20 × 2,5 *cm*) mit 10 *ccm* 0,1 n-Natronlauge versetzt. Die Röhren werden leicht verschlossen 1 Stunde in siedendes Wasser gebracht. Danach kühlt man 30 Sekunden unter fließendem Wasser ab und versetzt spätestens nach 1 Minute mit 10 *ccm* 0,1 n-Salzsäure. Nach gutem Umschütteln bringt man den Inhalt der Röhre in einen 250 *ccm*-Erlenmeyerkolben, indem man 2mal mit je 10 *ccm* Wasser nachwäscht. Hierauf gibt man 2 Tropfen Nitrazingelblösung (0,1 *g* Nitrazingelb in 100 *ccm* Wasser) zu und neutralisiert mittels 0,1 n-Natronlauge, alsdann setzt man genau 5 *ccm* 0,1 n-Natronlauge zu und unmittelbar danach 5,0 *ccm* einer Jodlösung, die 6,3 *g* J und 35 *g* KJ im Liter enthält. Die Neutralisation usw. soll nicht mehr als 2—3 Minuten in Anspruch nehmen. Man stellt dann 45 Minuten bei 30° ins Dunkle. Hierauf fügt man 5 *ccm* konz. Salzsäure zu, schüttelt um und titriert unmittelbar danach mit 0,025 n- bis n-Thiosulfatlösung (6,2 *g* $Na_2S_2O_3 . 5 H_2O$ in 1000 *ccm* Wasser). Der Thiosulfatverbrauch soll mindestens 3 *ccm* betragen, andernfalls legt man nicht 5, sondern 7 *ccm* Jodlösung vor. Tritt eine Rotfärbung auf, was bei manchen Stärkeprodukten vorkommt, so gibt man etwas Stärke als Indikator zu. Der Jodverbrauch in *mg*, dividiert durch das angewendete Gewicht und multipliziert mit 100, ergibt den alkali-labilen Stärkewert. In Pasten und anderem nassen Material fällt man die feste Substanz erst durch Zusatz von wasserfreiem, acetonfreiem Methanol aus. In der ausgefüllten, getrockneten Substanz kann dann der Stärkewert ermittelt werden. In salzfreiem Material ist die Fällung unvollständig. Man setzt deshalb einige Tropfen 0,1 m-Bariumchloridlösung zu. Selbstverständlich wird die Bestimmung durch die Anwesenheit von freiem Chlor, Hypochlorit, Peroxyden, Borax und Schwefeldioxyd gestört. 0,005% SO_2 entsprechen einem Stärkewert von 0,02, diese Menge kann deshalb vernachlässigt werden.

Mit der Bestimmung der Verzuckerungskraft von Malzdiastase haben sich H. C. Gore und H. K. Steele[2]) befaßt. Sie schlagen folgendes Verfahren vor: Man bereitet zunächst einen Malzaufguß, indem man 25 *g* feingemahlenes Malz mit 500 *ccm* Wasser unter öfterem Umschütteln bei Zimmertemperatur auslaugt. Dann wird filtriert; die ersten 50 *ccm* Filtrat werden verworfen. Die notwendige Stärkelösung wird in folgender Weise bereitet: Man erhitzt 750 *ccm* Wasser beinahe zum Sieden und gibt dann 22 *g* der in Wasser aufgeschwemmten löslichen Stärke zu, erhitzt zum Sieden, gibt 50 *ccm* Acetatpuffer (p_H 4,6) zu und füllt bei Zimmertemperatur zum Liter auf. 25 *ccm* des oben beschriebenen Malzaufgusses werden auf 250 *ccm* ver-

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 7, 321 (1935). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 7, 324 (1935).

dünnt. 10 *ccm* der Verdünnung bringt man in einen 200 *ccm*-Meßkolben, stellt auf 20° ein und setzt nunmehr 100 *ccm* der Stärkelösung (20°) zu, wobei man sich den Zeitpunkt des Eintretens der Stärkelösung merkt. Nach ½ Stunde unterbricht man die Diastasetätigkeit durch Zusatz von 20 *ccm* 0,4 n-Natronlauge. 25 *ccm* der Stärkelösung werden nun in einen 500 *ccm*-Erlenmeyerkolben gebracht, mit 50 *ccm* alkalischer Ferricyanidlösung (16,5 *g* K_3FeCy_6 + 22 *g* Na_2CO_3, wasserfrei, gelöst in 1 *l* Wasser) versetzt und genau 15 Minuten im siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur setzt man 125 *ccm* Essigsäurereagens (200 *ccm* Eisessig + 70 *g* KCl + 20 *g* $ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O$ werden in Wasser gelöst; die Lösung wird zum Liter aufgefüllt), sowie 5 *ccm* Kaliumjodidlösung (50 *g* KJ in 100 *ccm* Wasser) zu und titriert mittels 0,05 n-Thiosulfatlösung. In gleicher Weise wird ein blinder Versuch angesetzt. Die Lintnergrade (L) erhält man dann nach der Formel

$$L = 8{,}092 \cdot F,$$

in der F den Verbrauch an 0,05 n-Ferricyankaliumlösung angibt. Die Methode beruht auf der Reduktion von Kaliumferricyanid in leicht alkalischer Lösung durch die Abbauprodukte der Stärke (Maltose).

R. Strohecker.

---

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

H. Brückner. W. Dehio. K. Fresenius.

Benzinkohlenwasserstoffe. Für die Bestimmung der Farbbeständigkeit von Gasolin haben C. D. Lowry jun., M. A. Smith und G. B. Murphy[1]) ein Verfahren folgender Art ausgearbeitet. Etwa 100 *ccm* der zu prüfenden Probe werden in einem Abstand von 30,5 *cm* unter Wasserkühlung dem Licht einer Kohlenbogenlampe von 50 Volt und 60 Amp. ausgesetzt. Die Bestrahlungsintensität dieser Lichtquelle beträgt etwa das Dreifache der von grellem Sonnenlicht im Hochsommer; sie genügt, um einwandfrei die Farbbeständigkeit eines Gasolins mit guter Reproduzierbarkeit festzustellen.

Die Bestimmung des potentiellen Harzgehaltes in Benzinkohlenwasserstoffen ist nach Untersuchungen von E. W. J. Mardles und H. Moss[2]) mit gewissen Schwierigkeiten verbunden. Vor allem ist es nicht ohne weiteres angängig, die unter erhöhtem Sauerstoffdruck bei hohen Temperaturen während kurzer Behandlungsdauer erhaltenen Versuchsergebnisse mit den Verharzungswerten unter den natürlichen Lagerungsbedingungen gleichzusetzen, da diese je nach der Art der Lüftung, der Temperatur und der Lagerungszeit verschieden sind. Es ist daher jeweils anzustreben, die Bestimmungsmethode des potentiellen Harzgehaltes den natürlichen Lagerungsbedingungen möglichst weitgehend

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 140 (1935). — [2]) Wld. Petrol. Congr. 1933, Proceed. **2**, 116 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 2021 (1934).

anzupassen. Die Verfasser schlagen daher vor, die Bestimmung mit Luft und bei Temperaturen unterhalb 35° durchzuführen, wobei die Zeitdauer so zu bemessen ist, daß eine Vermehrung des Harzgehaltes von nicht mehr als 10 *mg* 100 *ccm* Benzin eintritt. In Raffinerien, in denen bei Verarbeitung eines stets gleichen Ausgangsproduktes unter gleichbleibenden Bedingungen nur das Endprodukt geprüft werden soll, kann die Kurzprüfung dagegen auch bei höheren Temperaturen, z. B. bei 50 oder 75° durchgeführt werden.

Für die Durchführung des „Indiana-Oxydations-Testes" haben T. H. Rogers und B. H. Shoemaker[1]) eine Arbeitsvorschrift mitgeteilt. Vergleichsversuche hatten zunächst ergeben, daß die Oxydation des Motorenschmieröls zweckmäßig bei 171,7° C (341° F) durchgeführt wird, da die hierbei erhaltenen Werte am besten mit denen der Praxis übereinstimmen. Im einzelnen verfährt man wie folgt.

300 *ccm* des zu untersuchenden Öls werden in ein weites Reagensglas eingefüllt, das Glas wird in den auf 171,7° C eingestellten Thermostaten eingehängt und ein Luftstrom von 10 *l*/Stde. durchgeleitet. In bestimmten Zeitabständen wird dem Öl eine Probe entnommen und die Zeitdauer ermittelt, in der der Asphaltgehalt auf 0,1% und 1% angestiegen ist. Zu diesem Zweck werden jeweils 25 *ccm* Öl herauspipettiert, 10 *g* hiervon in einen 300 *ccm* fassenden Erlenmeyerkolben eingewogen und mit 100 *ccm* Reinbenzin verdünnt. Die Lösung wird etwa 3 Stunden lang bei Raumtemperatur stehen gelassen. Daraufhin wird die Lösung durch einen mit Asbest ausgekleideten Goochtiegel filtriert und dieser 2 Stunden lang bei 150° getrocknet. Die Entnahme der Proben erfolgt zunächst nach je 24 Stunden, daraufhin werden die Zeitabschnitte derart eingerichtet, daß ein Wert bei 5—20 *mg*, ein weiterer bei 50—125 *mg* liegt. Durch Auftragen dieser Werte auf logarithmischem Millimeterpapier wird die Zeitdauer, bei der die Asphaltmenge 10 und 100 *mg* beträgt, graphisch extrapoliert.

Für die Bestimmung der Änderung der Viscosität wird nach je 50 Stunden eine Probe entnommen, im Viscosimeter geprüft und daraufhin in das Oxydationsgefäß zurückgegeben.

Eine Laboratoriumsmethode zur Bestimmung der Motoreignung (Octanzahl) leichter Kraftstoffe haben R. Heinze und M. Marder[2]) entwickelt. Es ist den Verfassern gelungen, einen Weg zu weisen, um Einzelheiten in der Konstitution von Kohlenwasserstoffen festzustellen, durch die es möglich erscheint, eine Bewertung der Kraftstoffe in Zukunft aus den Ergebnissen der chemisch-physikalischen Analyse abzuleiten.

Hierzu dient der Parachor[3]) der Kohlenwasserstoffe, der durch deren chemischen Aufbau bestimmt wird. Seitenketten, Doppelbindungen sowie Ringe setzen diesen Wert herab, ferner fällt er für Kohlenwasserstoffe von gleichem Siedepunkt in der Reihenfolge Paraffine, Ungesättigte,

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 419 (1934). — [2]) Angew. Chem. **48**, 335 (1935). — [3]) A. Sippel, Ztschrft. f. angew. Chem. **42**, 849, 873 (1929).

Naphthene, Aromaten ab. Wichtig ist ferner, daß der Parachor sich in Gemischen von Kohlenwasserstoffen additiv verhält. Die Klopffestigkeit und die Octanzahl der Kohlenwasserstoffe sind dem Parachor nahezu umgekehrt proportional, so daß man bei Auftragen der Octanzahl von Kraftstoffen als Abszisse und ihrem Parachor als Ordinate eines Koordinatensystems eine nahezu lineare Abhängigkeit erhält. Zur Bestimmung der Klopffestigkeit genügt es somit, an Stelle der Octanzahl lediglich den Parachor und die Siedekennziffer festzustellen. Die Übereinstimmung zwischen der physikalischen und der motorischen Bewertung war bei den verschiedensten untersuchten Kraftstoffen gut, eine Ausnahme bildeten nur einzelne ausgesprochen paraffinische Benzine.

Ein neues Verfahren zur Bestimmung des Restgehaltes an Leichtbenzin in entbenziniertem Erdgas hat R. N. Donaldson[1]) mitgeteilt. Dieses beruht auf folgendem Prinzip. Das zu untersuchende Gas wird durch flüssiges Butan durchgeleitet, das mit verflüssigtem Propan gekühlt ist. Nach Beendigung des Versuchs läßt man das Butan vorsichtig bei $+ 1{,}5^0$ verdunsten und bestimmt die Menge des absorbierten Leichtbenzins gewichtsmäßig. Einzelheiten über das verwendete Gerät und die Versuchsdurchführung in der Originalarbeit.

H. Brückner.

Kohlenuntersuchungsmethoden. Für die Höhe des für einwandfreie Ergebnisse erforderlichen Probengewichts bei der Probenahme von Kohle haben L. S. Kassel und T. W. Guy[2]) eine theoretisch-mathematische Ableitung veröffentlicht. Bei der Probenahme ist zu berücksichtigen, daß ein einzelnes Kohlestück beispielsweise einen Aschegehalt zwischen 0 und 100% aufweisen kann und dessen Vorhandensein den Aschegehalt der Gesamtprobe nur innerhalb der Fehlergrenzen beeinflussen darf. Wenn je *kg* Kohle n_i Kohlestücke mit dem Gewicht w_i und Aschegehalt von p_i % vorhanden sind, ergibt sich der Aschegehalt der Kohle zu $P = \Sigma\, n_i \,.\, p_i \,.\, w_i$ und die durchschnittliche Abweichung σ im Aschegehalt einer Probe vom Gewicht W zu

$$\sigma = \sqrt{1/W} \,.\, \sqrt{\Sigma n_i (p_i - P)^2 \,.\, w_i^2}.$$

Einzelheiten über eine theoretische Behandlung der Schwimm- und Sinkanalyse, sowie praktische Versuchsergebnisse in der Originalarbeit.

Bestimmungen des Ausbringens an Koks, Gas und Nebenprodukten bei der Verkokung von 30 verschiedenen amerikanischen Backkohlen im Laboratoriumsmaßstab haben W. A. Selvig und W. H. Ode[3]) im U. S. Bureau of Mines durchgeführt. Zur Anwendung gelangten dabei vergleichsweise die Verkokungsmethode der United Steel Corporation[4]), die Methode des Fuel Research Board[5]) und die Tieftemperaturverkokung nach Franz Fischer und H.

---

[1]) Petrol. Wld. **32**, 27 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 952 (1935). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 112 (1935). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 88 (1935). — [4]) United Steel Corporation, Chemist's Committee, Sampling and Analysis of Coal, Coke and By-Products, 3. Aufl., S. 130 (1929). — [5]) J. G. King und L. J. Edgcombe, Dept. sci. ind. Res. Fuel Res. Techn. Paper **24** (1930).

Schrader[1]). Bei der ersteren werden 20 *g* Kohle (Korngröße $<0{,}4$ *mm*) in einem Quarzrohr in einem mit Gas geheizten Ofen bei 900° verkokt, die Entgasungsprodukte aufgefangen und die Ausbeuten an Koks, Teer, Wasser, Leichtöl, freiem Ammoniak, gebundenem Ammoniak, an Gas, sowie dessen Heizwert nach den üblichen Methoden bestimmt. Bei der Methode des Fuel Research Board gelangen 10 *g* Kohle (Korngröße $<0{,}2$ *mm*) zur Anwendung, bei der Schwelung in der Aluminiumretorte nach Franz Fischer 30—50 *g* je nach ihrem Blähgrad. Weitere Einzelheiten in der Originalarbeit.

Den Einfluß der Verkokungsbedingungen auf die Ausbeute an flüchtigen Bestandteilen bei der Tiegelverkokung haben F. W. Schwartz und J. L. Rosenholtz[2]) näher untersucht. Dabei zeigte sich, daß jüngere Kohlen (von den Kokskohlen abwärts) zweckmäßig 4 Minuten lang im Platintiegel erhitzt werden, ältere Steinkohlen Anthrazit und Koks dagegen 2mal 7 Minuten lang. Die Verkokung in einer Stickstoffatmosphäre vorzunehmen, hat sich nicht bewährt, wohl aber die Anwendung einer Atmosphäre von Argon.

Eine kritische Betrachtung über die Methoden der Kohlenbeurteilung und Beiträge zu deren Weiterentwicklung haben L. Kaatz und H. E. Richter[3]) kürzlich veröffentlicht. Die Verfasser geben einen Überblick über die insgesamt bisher vorgeschlagenen Methoden zur Untersuchung backender Steinkohle, soweit sie für deutsche Verhältnisse in Betracht kommen. Die wesentlichsten Eigenschaften, die sich aus der Verschiedenheit der jeweiligen Kohlensubstanz ergeben und die auf die Koksbildung und Koksbeschaffenheit von Einfluß sind, sind folgende: Elementaranalyse, Tiegelprobe, Destillationsmethode, Bitumenextraktion, Quellgrad, Schwimm- und Sinkanalyse, Reliefschliffanalyse, Erweichungsvorgang, Entgasungsverlauf, Treibdruck, Blähvermögen, Backfähigkeitszahl und Permanganatzahl. Da alle diese Eigenschaften zumeist keine additive Wirkung besitzen, sind Vorausberechnungen demnach nur in den seltensten Fällen möglich. Andererseits können naturgemäß aus zeitlichen Gründen nicht sämtliche der eben genannten Methoden angewendet werden. Für die betriebsmäßige Beurteilung einer Kohle glauben jedoch die Verfasser, daß die Bestimmung der Backfähigkeitszahl, die Entgasung einer Probe von 1 *kg* mit Auffangen des erhaltenen Gases und Bestimmung von dessen Heizwert, sowie die Koksbeurteilung aus einem Großversuch (Probeladung einer Kammer) genügen. Die anderen Methoden ergeben wohl zusätzliche Kennzeichnungen, sind jedoch mehr von wissenschaftlichem Interesse als für die betriebsmäßige Beurteilung notwendig.

Für die Bestimmung des Arsengehaltes in Kohle hat E. S. Hertzog[4]) folgende Methode vorgeschlagen. 1 *g* Kohle (Korngröße $< 0{,}2$ *mm*) wird mit 0,8 *g* eines Gemisches von 5 Teilen Natriumcarbonat,

[1]) Ztschrft. f. angew. Chem. **33**, 172 (1920); vergl. diese Ztschrft. **73**, 463 (1928). — [2]) Rensselaer polytechn. Inst. Bull. Eng. Sci. Series Nr. 47, 3 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 1064 (1934). — [3]) Gas- u. Wasserfach **78**, 221 (1935). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 163 (1935).

3 Teilen Magnesiumoxyd und 1 Teil Kaliumnitrat sorgfältig gemischt, die Probe in einen kleinen Porzellan- oder Platintiegel eingefüllt, der Tiegel in einen kalten Muffelofen eingesetzt und dessen Temperatur im Verlauf 1 Stunde auf etwa 700—750° gesteigert. Das Erhitzen wird bei gleichbleibender Temperatur noch $1\frac{1}{2}$ Stunden fortgesetzt, worauf die Kohle vollkommen verbrannt ist. Nunmehr wird der Tiegel aus dem Muffelofen herausgenommen, der Rückstand in 2—3 *ccm* Wasser aufgenommen und die Lösung tropfenweise mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert. Die Lösung wird daraufhin in einen Gutzeitkolben übergeführt, dazu werden 3,5 *ccm* Stannochloridlösung und 45 *ccm* Wasser zugegeben. Dann wird in der üblichen Weise nach Zugabe von 2 Stückchen Zink der Arsengehalt mit Quecksilberbromidpapier festgestellt. Der Gehalt amerikanischer Steinkohlen an Arsentrioxyd wurde zu 0,0001 bis 0,0140% ermittelt. H. Brückner.

Zur direkten Bestimmung von Sauerstoff in festen Heizstoffen hat N. W. Mikulina[1]) verschiedene Methoden versucht. Von allen bisher veröffentlichten Methoden eignen sich am besten die Methoden von R. Strebinger[2]) und von H. ter Meulen[3]). Sie gaben bei der Prüfung verschiedener reiner Präparate, wie Weinsäure, Salicylsäure und Saccharose durchaus gute Werte, wobei die Methode von Strebinger wegen ihrer Einfachheit vorzuziehen ist. Bei festen Heizstoffen gelang es jedoch nicht, genau übereinstimmende Werte zu erzielen, da dabei zuviel Nebenreaktionen in Frage kommen. Einen sicheren Weg, der alle anderen Bestimmungen (Aschengehalt, Feuchtigkeit, Schwefel- und Stickstoffbestimmung usw.) ausschließt oder einschränkt, hat auch die Verfasserin nicht gefunden. W. Dehio.

Ton und Schamotte. Eine Methode zur Bestimmung der offenen und geschlossenen Poren in Schamottekörnern, die gegenüber den bisher bekannten Verfahren wesentliche Vorteile aufweist, haben E. Tuschhoff, T. Westberg und Y. Wahlberg[4]) beschrieben. Es wurde bisher in der Praxis als ein Nachteil empfunden, daß die Porosität der Schamotte als Ausgangsmaterial nicht einwandfrei bezeichnet werden konnte, sondern nur die des fertigen Produktes. Im einzelnen wurde daher folgende Analysenmethode ausgearbeitet, die die Bezeichnung „Höganäs"-Methode erhalten hat. Diese beruht auf folgendem Prinzip: 1. Die offenen Poren der Schamottekörnung werden durch mehrstündiges Kochen bei Atmosphärendruck oder durch Vakuumbehandlung mit Wasser gefüllt. 2. Die wassersatte Körnung wird in Wasser nach der Schwebemethode gewogen (G_1). 3. Die wassersatte Körnung wird von dem Oberflächenwasser befreit und wiederum nach der Schwebemethode in einer Flüssigkeit gewogen, die sich nicht mit Wasser mischt und ein anderes spezifisches Gewicht als dieses besitzt (G_2).

Wenn G das Gewicht der trockenen Körnung, s_1 das spezifische Gewicht von Wasser und s_2 das der mit Wasser nicht mischbaren Flüssig-

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **4**, 411 (1935). — [2]) Diese Ztschrft. **58**, 97 (1919). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **66**, 72 (1925). — [4]) Chem. Fabrik **8**, 67 (1935).

keit (beispielsweise Tetrachlorkohlenstoff) darstellt, gelten die folgenden Gleichungen:

Unbekannt ist nunmehr nur noch das Volumen der Körnung, das sich aus der Gleichung $V = \frac{G_1 - G_2}{s_2 - s_1}$ berechnen läßt, sowie das Gewicht der vom Oberflächenwasser befreiten wassersatten Körnung (G_x):

$$G_x = G_1 + V \cdot s_1 \text{ und}$$
$$G_x = G_2 + V \cdot s_2.$$

Daraus ergibt sich fernerhin V_g, das Volumen der Körnung einschließlich geschlossener Poren, aber ohne offene Poren, zu: $V_g = \frac{G - G_1}{s_1}$, r das Raumgewicht der Körnung zu: $r = \frac{G}{V}$, s_g das spezifische Gewicht der Körnung einschließlich der geschlossenen Poren zu: $s_g = \frac{G}{V_g}$, P die Gesamtporosität der Körnung in Vol.-% zu: $P = \frac{s - r}{s} \cdot 100$, worin s das spezifische Gewicht der Körnung bedeutet, P_s die scheinbare Porosität der Körnung in Vol.-% zu: $P_s = \frac{G_x - G}{V} \cdot 100 = \frac{s_g - r}{s_g} \cdot 100$. P_g die geschlossenen Poren der Körnung in Vol.-% zu:

$$P_g = \frac{r \cdot (s - s_g)}{s \cdot s_g} \cdot 100 = P - P_s,$$

und W die Wasseraufnahme der Körnung in Gew.-% zu:

$$W = \frac{G_x - G}{G} \cdot 100.$$

Bei der Entnahme der Durchschnittsprobe sind mechanische Teilungsapparate anzuwenden, Aufteilungen mit der Hand sind grundsätzlich zu verwerfen. Als Probemengen genügen 200—300 *g*. Durch Ausschaltung der Körnungen unter 1 *mm* werden ferner experimentelle Schwierigkeiten vermieden und sehr genaue Porositätswerte erzielt. Um das Feinmehl von der Kornoberfläche abzuspülen, wird die Probe kräftig mit Wasser gewaschen und in einem Erlenmeyerkolben 6 Stunden lang mit destilliertem Wasser gekocht. Die wassersatte Körnung wird nunmehr durch einen Drahtkorb geschüttelt, der in einem mit destilliertem Wasser gefüllten Becherglas steht; durch kräftiges Schütteln werden alle Körnungen unter 1 *mm* so lange herausgewaschen, bis das Wasser im Becherglas vollkommen klar bleibt; daraufhin ist sie für die nachfolgenden Wägungen verwendbar. Für die Bestimmung des spezifischen Gewichts dient eine Schnellwaage mit Öldämpfung und einer Ablesegenauigkeit von 0,01 *g*.

Als Auswaschflüssigkeit dient eine Mischung gleicher Volumina von absolutem Alkohol und Äther, die das Absorptionsvermögen des Alkohols soweit herabsetzt, daß eine Beseitigung des Oberflächenwassers vom Korn experimentell durchgeführt werden kann, ohne daß Porenwasser

absorbiert wird. Ferner läßt sich die auf der Kornoberfläche verbliebene Haut leicht in Tetrachlorkohlenstoff lösen.

Zur Bestimmung der Trockenschwindung, Brennschwindung und Totalschwindung von Ton wurde das sogenannte Plattenverfahren verwendet. Dem Ton wird so viel Anmachewasser zugesetzt, daß er beim Kneten nicht mehr an den Händen hängen bleibt. Aus diesem Produkt formt man Platten, die beispielsweise eine Abmessung von 100 × 50 × 25 *mm* besitzen. Diese Platten werden langsam bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, worauf die Menge des Anmachewassers durch Wägen und die Trockenschwindung durch Längenmessung festgestellt wird. Daraufhin werden die Platten bei verschiedenen Temperaturen gebrannt und die Porosität, Wasseraufnahme und lineare Schwindung der ganzen Platten bestimmt. Diese Methode hat sich vor allem als Betriebsmethode als geeignet erwiesen. H. Brückner.

Glas. Über die Bleibestimmung in Krystallgläsern hat kürzlich P. Drawe[1]) berichtet. Bei solchen Gläsern empfiehlt es sich nicht, den Aufschluß mit Flußsäure und Schwefelsäure vorzunehmen, da die Sulfate der alkalischen Erden nur schwer vom Bleisulfat abgetrennt werden können. Es wird daher folgender Analysengang für die Bleibestimmung vorgeschlagen:

In einem Silbertiegel werden 5 *g* Natriumhydroxyd eingeschmolzen; nach dem Erkalten der Schmelze gibt man 1—2 *g* des fein zerriebenen Glaspulvers zu, schmelzt das Ganze unter Umrühren mit einem Stab aus V 2 A-Stahl gut durch und läßt erkalten. Man nimmt die Schmelze in heißem Wasser auf und gibt zu der Lösung 10 *ccm* Schwefelammoniumlösung. Der erhaltene Niederschlag wird abfiltriert, mit heißem Wasser ausgewaschen und in 30 *ccm* verdünnter Salpetersäure (1 + 2) durch Aufkochen gelöst. Dazu gibt man tropfenweise Salzsäure, bis die Masse weiß geworden ist, verdünnt mit Wasser und erhitzt die Lösung zum Sieden. Das Ungelöste wird abfiltriert, ausgewaschen, der Niederschlag mit einer schwach ammoniakalischen Ammoniumacetatlösung auf dem Filter behandelt und dieses nochmals nachgewaschen. Die vereinigten Lösungen werden zur Abscheidung von Kieselsäure und Eisenoxyd auf etwa 20 *ccm* eingedampft; der Rückstand wird mit heißem Wasser aufgenommen und die Lösung filtriert. Das noch warme Filtrat wird ammoniakalisch gemacht, der dabei entstehende weiße Niederschlag durch Zugabe von Essigsäure wieder aufgelöst und das Blei durch Versetzen der Lösung mit einer 10%igen Kaliumchromatlösung als Bleichromat ausgefällt. Dieses wird in einem austarierten Goochtiegel gesammelt, bei 130° getrocknet und gewogen. 1 *g* Bleichromat entsprechen 0,6906 *g* Bleioxyd.

Für die Bestimmung des Natrongehaltes von Gläsern hat A. R. Wood[2]) eine Aufschlußmethode im Autoklaven ausgearbeitet. Er bläst die Glasprobe mittels eines Platinrohres zu einer dünnwandigen Blase von etwa 1 μ Glasdicke aus und erhitzt 0.08 *g* dieses Filmes mit

[1]) Chem. Ztg. **59**, 488 (1935). — [2]) Journ. Soc. Glass Technol. **19**, Nr. 73, T 22 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 1922 (1935).

50 *ccm* Wasser 1 Stunde lang im Autoklaven auf 200°. Daraufhin wird schnell abfiltriert, um eine Adsorption von Ätznatron und Hydrolyse von Erdalkalisilicaten zu vermeiden und die freie Natronlauge gegen Methylorange als Indikator titrimetrisch bestimmt. Der Glasfilm behält trotz seiner Auslaugung seine Struktur und zuweilen auch seine Interferenzfarben bei. Der Fehler der Methode soll etwa 0.2% Na_2O betragen. Wichtig ist vor allem ein frisches Blasen des Glasfilmes. H. Brückner.

Holz, Cellulose und Cellulosederivate[1]). Zur Bestimmung von Ammoniak- und Amidstickstoff in Pflanzengeweben prüfen G. W. Pucher, H. B. Vickery und C. S. Leavenworth[2]) die bisherigen Methoden, die besonders auf Glutamine, Harnstoff, Allantoin, Asparagin, also mehr oder weniger stabile Amine, ihre Aufmerksamkeit richten, und finden eine nach modernen physikochemischen Grundsätzen modifizierte Boussingaultsche Methode als die zweckmäßigste: Man destilliert in einem einfachen Vakuumapparat bei 40° C ein Muster, welches etwa 0,01—4 *mg* Ammoniakstickstoff enthält, mit einem gepufferten alkalischen Reagens, fängt das entweichende Ammoniak in Säure auf, behandelt die Lösung mit Neßlers Reagens und liest die entstehende Rotfärbung in einem Pulfrichspektrophotometer ab. Der benutzte Apparat besteht aus dem Destillations-Rundkolben mit aufgeschliffenem Kjeldahlaufsatz, Einführungsrohr für die mit verdünnter Säure gewaschene Luft, Übergangsrohr zum Boden einer Vorlage in Form eines mit aufgeschliffener Kappe versehenen Reagensrohres, welches in kaltes Wasser eingetaucht ist. Die Kappe trägt ein zur Vakuumpumpe führendes Rohr. Die Vorlage kann durch eine gleichartige mittels Gummischlauchverbindung ausgewechselt werden. Zweckmäßigerweise stellt man mit der Apparatur vorher blinde Versuche an. — *Benötigte Reagenzien.* a) Phosphat-Borat-Puffer $p_H = 6{,}5$: eine Mischung von 750 *ccm* 0,1 m-KH_2PO_4-Lösung (13.6 *g* je Liter) und 250 *ccm* 0,05 m-Borax-Lösung (19,1 *g* je Liter). b) Borax Natriumhydroxyd-Mischung: 5 *g* Borax gelöst in 100 *ccm* 0,5 n-Natriumhydroxydlösung: sie muß natürlich ammoniakfrei sein. c) Magnesiumoxyd: 25 *g* in 200 *ccm* Wasser suspendiert. d) Neßlers Reagens nach F. C. Koch und T. L. Mc Meekin[3]): 150 *g* Jodkalium und 112,5 *g* Jod werden in 100 *ccm* Wasser gelöst und mit 150 *g* Quecksilber versetzt; ist dieses gelöst, wird die Lösung zu 1 *l* verdünnt und langsam unter Umrühren in 4875 *ccm* 10%ige Natronlauge eingegossen. e) Schweflige Säure (6 n-Lösung): sie soll besonders niedrig im Stickstoffgehalt sein. f) n-Natronlauge, besonders ammoniakfrei hergestellt. — *Herstellung des Extraktes:* Aus frischem Pflanzengewebe in einer Menge von 200—300 *g*. Das Gewebe wird mit Scheren unter Vermeiden von Saftverlust zerschnitten, in ein Becherglas zusammengedrückt, mit Äther bedeckt und stehengelassen, bis es völlig durchtränkt ist (20—30 Minuten). Man seiht dann

[1]) Fortsetzung und Schluß des Berichtes in Heft 9/10 des Bandes **106**, vergl. diese Ztschrft. **106**, 353 (1936). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 152 (1935). — [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **46**, 2066 (1924); vergl. diese Ztschrft. **66**, 470 (1925).

den Äther samt der ausgeschwitzten Flüssigkeit durch ein Seihtuch in einen Scheidetrichter, läßt die wäßrige Schicht in eine Literflasche ab und wäscht den Äther 2mal mit 50 *ccm* Wasser aus, die ebenfalls in die Flasche gegeben werden. Das Gewebe, welches in das Seihtuch eingewickelt wird, umhüllt man noch mit Preßtuch und preßt in einer hydraulischen Presse; der trockne Preßkuchen wird mit den Fingern zerzupft, mit Wasser angerührt und abermals ausgepreßt; diesen Vorgang wiederholt man noch einmal; die Auszüge vereinigt man mit den Spülwässern der Tücher und der Presse in der Flasche und füllt zum Liter auf; auf diese Weise werden rasch alle ammoniumsalzhaltigen Stoffe bis auf unwesentliche Spuren vereinigt; auch kann während dieser kurzen Manipulation kein Ammoniakverlust (etwa durch enzymatische Zersetzung des Materials) eintreten.

Behandlung von trocknem Gewebe: Beim Trocknen dürfen höhere Temperaturen nicht angewendet werden. Man hat bei 68—69° C Trockentemperatur nach 90 Minuten nur 3—5%, bei 85—86° nach 2½ Stunden über 20% Amidstickstoffverlust festgestellt. Der benutzte Trockenschrank war sehr sorgfältig reguliert und die Trocknung geschah mittels eines darüber geleiteten geheizten Luftstromes. Eine andere Verlustquelle für Ammoniak besteht darin, daß das Gewebe selbst eine wesentlich höhere Alkalität hat als p_H 6,0; so gab das Eindampfen einer sehr verdünnten, bis auf p_H 6,5 gepufferten Ammoniumsulfatlösung auf die Hälfte bei 85° C einen Ammoniakverlust von 14%; eine ähnliche Lösung mit p_H 6,03 verlor unter gleichen Bedingungen kein Ammoniak; deshalb darf die Trocknung nicht bei einer 70° C überschreitenden Temperatur und soll außerdem möglichst rasch geschehen. Liegt der p_H-Wert des Gewebes über p_H 6,0, so ist das Trocknen ohne Verlust wahrscheinlich unmöglich. Vorsichtsmaßregeln für die Herstellung wäßriger Extrakte aus getrocknetem Pflanzengewebe werden mitgeteilt; die Destillation des Ammoniaks wird, wie folgt, beschrieben: Wenn trocknes und fein gemahlenes Gewebe vorliegt, wägt man 0,1—0,5 *g* ab, mischt sorgfältig mit 10 *ccm* Phosphat-Boratpuffer und spült mit Hilfe von etwa 20 *ccm* Wasser in das Destilliergefäß über. Ist ein Extrakt zu analysieren, so wird ein aliquoter Teil desselben (gewöhnlich 25 *ccm* frischer Pflanzenextrakt) mit 10 *ccm* der genannten Pufferlösung eingebracht; man legt 3 *ccm* 0,1 n-Salzsäure vor, fettet die Schliffstellen mit etwas Vaseline ein, gibt, bevor man das Lufteinleitungsrohr einsetzt, 3 *ccm* Natriumhydroxyd-Boratmischung hinzu und setzt den Apparat zusammen, evakuiert und stellt den Lufteinlaß so ein, daß 2—3 Blasen je Sekunde durchgehen. Das vorher auf 40—42° C angeheizte Wasserbad wird untergestellt, so daß das ganze Gefäß eintaucht; die Destillation wird so geleitet, daß 15 Minuten lang die gleiche Temperatur herrscht; man senkt dann das Wasserbad wieder; während noch die Luft durch das Einlaßrohr eindringt, wird die Gummiverbindung am Übergangsrohr gelöst und die Vakuumpumpe abgeschaltet. Das Übergangsrohr wird außen und innen mit wenigen *ccm* Wassers in die Vorlage abgespült, das Destillat in ein 25 × 200 *mm*-Proberohr, welches auf 50 *ccm* graduiert ist,

oder in eine 50 *ccm*-Flasche übergeführt, Wasser bis 35 *ccm* und 5 *ccm* Neßlers Reagens zugegeben, zur Marke aufgefüllt, gut gemischt und im Pulfrichspektrophotometer untersucht. Die ausführlichen Angaben über die Arbeit und Resultate mit dem Pulfrichapparat und die dabei auftretenden Fehlerquellen sowie die darüber verzeichnete Literatur sind im Original nachzulesen; in der anschließenden Diskussion wird die Möglichkeit besprochen, daß bei gleichzeitiger Anwesenheit von Phosphat und Magnesiumoxyd eine Ammoniak-Magnesiumphosphatfällung Ammoniak binden und der Destillation entziehen kann, was vermieden werden kann, wenn man der 12,5%igen Magnesiumoxydaufschwemmung noch 2 *ccm* n-Natronlauge hinzufügt. Am besten freilich verzichtet man ganz auf den Magnesiumoxydzusatz, da bei etwaigem Überspritzen von Magnesiumoxyd der Vorlageinhalt zur Behandlung im Spektrophotometer untauglich wird und man den ganzen Apparat mit Salzsäure sorgfältig wieder reinigen muß.

Soll neben dem Ammoniak noch der Amidstickstoff bestimmt werden, so mischt man 5 *ccm* vom Wasserextrakt der getrockneten Gewebe mit 1 *ccm* 6 n-Schwefelsäure in einem 25 × 200 *mm*-Proberohr, welches mit einem Stopfen verschlossen wird, der ein kurzes Stück eines 1 *mm*-Capillarrohres trägt. Das Rohr wird 3 Stunden lang in einem kochenden Wasserbad mit konstantem Niveau erhitzt, der Inhalt in den Destillationsapparat mit 20 *ccm* Wasser übergeführt und mit 5 *ccm* n-Natronlauge versetzt, um die Hauptmenge der hydrolysierenden Säure zu binden. Dann gibt man 5 *ccm* der Borax-Natronlaugemischung zu; man bestimmt das Ammoniak und zieht die Korrektion für den blinden Versuch, sowie für das „vorher gebildete" Ammoniak, welches aus dem trocknen Material, nicht aus Wasserextrakt bestimmt worden ist, ab. — Trotz sorgfältiger Arbeit waren die Resultate nicht immer befriedigend; wenn aber reines Asparagin oder Glutamin auf diese Weise analysiert wurden, so haben sich die angewendeten Mengen tatsächlich quantitativ wieder gefunden, und die Bestimmungen dieser Amine in mehreren Pflanzenteilen, wie Tabaksblättern und Tomatenblättern und Stengeln haben sehr gut reproduzierbare Resultate ergeben. K. Fresenius.

---

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

O. Frhr. v. Lupin.

Über eine refraktometrische Bestimmung von Proteinen in Seren berichten M. Paić und Valéria Deutsch[1]). E. Reiss[2]) hat schon vor mehr als 30 Jahren eine Methode zur refraktometrischen Bestimmung von Proteinen ausgearbeitet, die in der Folgezeit verschiedener Kritik unterzogen worden ist.

[1]) Compt. rend. **199**, 1306 (1934). — [2]) Arch. f. exp. Path. u. Pharm. **21, 18** (1904); vergl. diese Ztschrft. **43**, 591 (1904).

Paić und Valéria Deutsch wenden nun diese Methode auf frisches Kaninchenserum an.

Die Konzentration c der Proteine wurde gravimetrisch bestimmt. Als Mittelwert wurde 6,52 *g*/100 *ccm* gefunden.

Als Mittelwert für $n_D^{20,2}$ (Serum) wurde 1,34726 gefunden.

Um festzustellen, wie der Wert der Refraktion für enteiweißtes Serum variiert, haben die Verfasser nach der Methode von T. B. Robertson[1]) gearbeitet.

Es gilt nun

$n_D^{20,2}$ (enteiweißt)

$= 2\,[n_D^{20,2}$ (Restflüssigkeit) $- n_D^{20,2}$ (Essigsäure)$] + n_D^{20,2}$ (Wasser).

Die Essigsäure ist 0,02 n. Der Mittelwert für $n_D^{20,2}$ (enteiweißt) ist 1,33527. Die Werte für s nach der Formel

$$s = \frac{n_D\,(\text{Eiweiß})}{c}$$

schwanken zwischen 0,00172 und 0,00194.

Die Werte n_D^t und s kann man auch dadurch bestimmen, daß man die Werte für c auf die Abszisse und diejenigen für $n_D^{20,2}$ (Serum) auf der Ordinate aufträgt. Man erhält so Punkte, die auf einer Geraden liegen.

$$n_D^{20,2}\,(\text{Serum}) = 1{,}33560 + 0{,}00179\ c.$$

Die Konstante 1,33560 entspricht dem Mittelwert von $n_D^{20,2}$ (enteiweißt), und die Konstante 0,00179 dem Mittelwert von s. Die nach den verschiedenen Formeln errechneten Werte stimmen befriedigend überein.

Endlich wurde noch der Temperaturkoeffizient des Kaninchenserums bestimmt. Der Wert n_D^t (Serum) von drei Seren wurde bei 14,4°, 20,2° und 30° C bestimmt. Mit steigender Temperatur vermindert sich die Refraktion. Aber an dieser Abnahme ist die Verschiedenheit der Refraktion des Wassers schuld. Die Differenzen n_D^t (Serum) $- n_D^t$ (Wasser) zeigen nämlich bei allen drei Temperaturen ziemlich konstante Werte.

Die Konstante s = 0,00179 kann als von der Temperatur unabhängig betrachtet werden.

Da der Temperaturkoeffizient t für n_D^t (Wasser) bekannt ist, kann man schließlich folgende Formel für Temperaturen zwischen 14,4° und 30° C aufstellen:

$$C = \frac{n_D^t\,(\text{Serum}) - 1{,}3664 + 125 \cdot 10^{-8}\,t + 2 \cdot 10^{-6} \cdot t^2}{0{,}00179} \pm 0{,}25.$$

Die Genauigkeit der refraktometrischen Methode ist allerdings nicht sehr groß, doch genügt sie für manche Zwecke. O. Frhr. v. Lupin.

[1]) Journ. of Biol. Chem. **11**, 179 (1912); vergl. diese Ztschrft. **53**, 660 (1914).

Über Phosphorsäurebestimmungen durch Wägung des Molybdänniederschlags.

Von

Gunner Jørgensen.

[Eingegangen am 2. September 1936.]

Zu Anfang dieses Jahrhunderts setzte ich große Hoffnungen auf die Verwendbarkeit der direkten Molybdänfällung bei den Analysen von Handelsphosphaten, weshalb ich mich lebhaft bemühte, dieses Verfahren zu einer sehr genauen, speziell für Schiedsanalysen empfehlenswerten Methode auszugestalten.

Wie ich sowohl in meiner umfassenden Dissertation[1]) als auch in dieser Zeitschrift[2]) nachgewiesen habe, schlugen meine Bemühungen fehl, da ich dieser, in der Ausführung einfachen Methode keine so große Genauigkeit beimessen konnte wie der von mir gleichzeitig ausgearbeiteten Molybdän-Magnesiummethode. Dafür waren folgende zwei Gründe maßgebend:

1. Das Verhältnis P:Mo des gelben Niederschlags ist nicht konstant 1:12, sondern es ist von den Fällungsbedingungen abhängig.

2. Die Ergebnisse werden von der Art und der Reinheit der verwendeten Molybdänpräparate beeinflußt.

Bei meinen damals ausgeführten Versuchen, bei welchen die Fällung des Molybdänniederschlags mittels einer salpetersauren Molybdänlösung bei niedriger Temperatur bewerkstelligt wurde, waren die Abweichungen in der Zusammensetzung des Molybdänniederschlags von dem Verhältnis 1 P:12 Mo so geringfügig, daß ich die Methode in Fällen, wo die Ergebnisse mit zweistelligen oder kleineren dreistelligen Zahlen angegeben werden sollten, als genügend genau ansah, weshalb ich sie seitdem oftmals bei Phosphorbestimmungen in Böden, Nahrungs- und Futtermitteln, Lecithin, Organteilen u. a. benutzt habe, und zwar mit gutem Erfolg.

Im letzten Jahre (1935) sind erneut zwei Methoden zur Bestimmung der Phosphorsäure als Molybdänphosphorsäure veröffentlicht worden, und zwar eine dänische[3]) und eine französische[4]).

[1]) Über die Bestimmung der Phosphorsäure als Magnesiumammoniumphosphat und als Ammoniumphosphomolybdat. Det kgl. Danske Videnskabernes Selskabs Skrifter, 7 Raekke, Naturvidensk. og Mathem. Afd. II, 4 (1905); vergl. diese Ztschrft. **46**, 370 (1907). — [2]) Diese Ztschrft. **46**, 370 (1907). — [3]) A. Gräsholm, In Kgl. Veterinär- und Landbohojskoles Laboratorium for landokonomiske Forsog, Beretning **163**, 59 (1935). — [4]) H. Terlet und A. Briau, Ann. falsific. **28**, 546 (1935).

Weil jede Verbesserung dieses Verfahrens mich wie immer lebhaft interessiert, habe ich meine Assistentin Frau K. Prehn veranlaßt, einige Untersuchungen nach diesen zwei neuen Methoden vorzunehmen. Bevor die dabei erzielten Ergebnisse besprochen werden, soll der Gang dieser Methoden, die sich in ihrer Ausführung auffallend ähneln, kurz beschrieben werden.

Die erste Methode ist für Futtermittel, Milch, Harn usw. bei Stoffwechselversuchen, die zweite für Rohphosphate und Düngemittel verschiedener Art ausgearbeitet worden, in beiden Fällen wird die stark saure, siedend heiße Phosphatlösung mit einer Lösung von Ammoniummolybdat gefällt, der Niederschlag wird nach kurzem Stehen, also bevor die Lösung noch kalt geworden ist, abfiltriert, in einem tarierten Filtertiegel gesammelt, mit einer salpetersauren Ammoniumnitratlösung ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen.

Die Arbeitsbedingungen weichen in folgenden Punkten voneinander ab:

Nach der dänischen Methode wird eine Lösung mit 0,005—0,025 *g* P_2O_5 in 220 *ccm* mittels 40 *ccm* einer schwach ammoniakalischen, 10%igen Ammoniummolybdatlösung gefällt, nach der französischen Methode wird bei Rohphosphaten, deren Gehalt an Tricalciumphosphat zwischen etwa 50 und 90% liegen kann, eine Lösung mit 0,034—0,062 *g* P_2O_5 in 150 *ccm* mittels 15 *ccm* einer wäßrigen Ammoniummolybdatlösung (150 *g*/*l*) tropfenweise und vorsichtig ausgefällt. Im ersten Fall ist somit nach der Fällung ein großer Überschuß von Molybdänsäure in der Lösung, im zweiten, besonders bei hochprozentigen Rohphosphaten, nur ein geringer Überschuß. Weiter enthält die Lösung nach der dänischen Methode außer einer großen Menge Ammoniumnitrat 10 *ccm* konz. Schwefelsäure, nach der französischen nur Ammoniumnitrat und Salpetersäure.

Diese Unterschiede in den Fällungsbedingungen bewirken nun, daß die Niederschläge in der Zusammensetzung stark voneinander abweichen, denn nach der dänischen Methode multipliziert man das Gewicht des geglühten Molybdänniederschlags mit dem experimentell gefundenen, empirischen Faktor 0,03764, nach der französischen mit 0,03946. Während der erste Faktor dem Verhältnis 1 P : 12,6 Mo entspricht, stimmt der letzte sehr genau mit dem Verhältnis 1 P : 12 Mo überein, denn nach dem neuesten Atomgewicht des Phosphors (31,02) würde er 0,039477 (log 0,59635—2) betragen.

Die auf meine Veranlassung angestellten Untersuchungen gaben nun die folgenden Verhältniszahlen zwischen den gefundenen und den in Arbeit genommenen Mengen P_2O_5:

Tabelle I.

Dänische Methode Faktor 0,03764	In Arbeit genommen P_2O_5 g	Französische Methode Faktor 0,039477
0,9991	0,0652	0,9961
—	0,0587	0,9956
—	0,0522	0,9997
—	0,0456	1,0028
—	0,0376	1,0042
1,0031	0,0326	1,0022
1,0064	0,0250	1,0088
—	0,0196	1,0132
—	0,0065	1,0233
1,0160	0,0063	—
—	0,0039	1,0485
*)	0,0013	1,1353

*) Die Fällung war nach der vorgeschriebenen Zeit nicht beendet.

Durchmustert man jede dieser zwei Spalten von oben nach unten, so ist augenfällig, daß die Zusammensetzung der gewogenen Phosphormolybdänsäure, wenn alle anderen Verhältnisse konstant sind, je nach der zugesetzten Phosphorsäuremenge variiert, d. h. die Phosphorsäure fällt je nach der Größe des Überschusses an Fällungsmittel mit verschiedenen Mengen Molybdänsäure aus.

Dieselbe Erscheinung, die hier bei heißer Fällung zum Vorschein kommt, habe ich vor etwa 30 Jahren bei kalter Fällung in nicht weniger als 16 verschiedenen Versuchsreihen dargelegt, ich veröffentlichte, wie ich damals schrieb, meine Befunde in der Hoffnung, anderen Chemikern die Ausführung ähnlicher Untersuchungen zu ersparen.

Weiter sprach ich damals aus, daß dieses Verhalten der Phosphormolybdänsäure nicht auf eine chemische Verbindung im gewöhnlichen Sinne deutete, wahrscheinlich hätte man es mit einem beweglichen Gleichgewicht zu tun. Meine neuen Befunde, bei welchen die Fällungsbedingungen ganz andere sind, und die Umrechnungsfaktoren der zwei Reihen etwa 5% voneinander abweichen, bestätigen in hohem Maße meine damalige Auffassung.

Seit jener Zeit hat die Chemie große Fortschritte gemacht; wahrscheinlich lassen sich die Verhältnisse bei der Fällung des Ammoniumphosphormolybdats heute am besten von kolloidchemischen Gesichtspunkten aus aufklären.

Die Genauigkeit des dänischen Verfahrens erscheint für die Zwecke, für die es ausgearbeitet worden ist, befriedigend, obgleich die Ergebnisse mit 0,005 bis 0,025 *g* P_2O_5 ein wenig zu hoch sind.

Außer der obenstehenden Reihe habe ich nach dieser Methode noch zwei Versuche durchgeführt, bei denen jedoch die Molybdänlösung tropfenweise, statt schnell, zugesetzt wurde.

Tabelle II.

Die gewogenen Mengen an Phosphormolybdänsäure entsprachen:

In Arbeit genommen P_2O_5 *g*	Verhältniszahlen mit dem Faktor	
	0,03764	0,039477
0,0456	0,9844	1,0324
0,0326	0,9917	1,0401

Beim Vergleich mit Tabelle I (S. 163) ist ersichtlich, daß die Geschwindigkeit, mit der die Molybdänlösung zugesetzt wird, die Ergebnisse in so hohem Maße beeinflußt, daß der empirische Faktor bei langsamem Zusatz zu niedrige Werte gibt, aber auch hier hat wiederum der Versuch mit dem größten Molybänüberschuß den höchsten Wert ergeben.

Hinsichtlich der französischen Methode, die für Düngemittel und Rohphosphate dienen soll, ist die Sachlage eine andere.

Möglicherweise ist die Reinheit aller im Handel befindlichen Molybdänpräparate gegenwärtig so groß, daß die Ergebnisse niemals von deren Herkunft beeinflußt werden — vor einem Menschenalter war es jedenfalls nicht so — aber weil die Ergebnisse je nach dem Überschuß an Molybdänsäure wechseln, muß jedermann zugeben, daß, falls die Methode beispielsweise bei Rohphosphaten mit 70—75% Tricalciumphosphat den wirklichen Inhalt wiedergibt, sie unstreitig bei den hochprozentigen Phosphaten wie Curacao, Christmas und Kolakonzentraten zu niedrige und bei den geringprozentigen Tunis- und Constantinephosphaten zu hohe Werte ergeben muß.

Bei den genannten Phosphaten schätze ich den Minder- oder Mehrbefund auf ¼—½% Tricalciumphosphat.

Die französische Methode ist somit nicht grundsätzlich einwandfrei; ich sehe mich deshalb dazu veranlaßt, den Laboratorien, die sich mit Schiedsanalysen befassen, davon abzuraten, sie bei Phosphatanalysen zu verwenden.

Hinsichtlich der Einfachheit und Schnelligkeit dieser Methode gegenüber der von mir ausgearbeiteten Molybdän-Magnesiummethode sei

nochmals erwähnt, daß man bei der letzteren das lästige und zeitraubende Eindampfen der salpetersauren Phosphatlösung mit nachfolgendem Erhitzen auf 120°, sowie auch die lange dauernde Abkühlung des Porzellantiegels vermeidet, so daß die beiden Methoden in bezug auf Handlichkeit und Schnelligkeit einigermaßen ebenbürtig sind.

Auch nach der französischen Methode habe ich einige Untersuchungen mit wechselnder Geschwindigkeit des Zusatzes der Molybdänlösung angestellt, und zwar mit folgenden Befunden:

Tabelle III.

In Arbeit genommen P_2O_5 *g*	Zeit für den Zusatz	Verhältniszahlen
0,0501	etwa 40 Sek.	0,9998
0,0501	„ 10 Min.	0,9950

Die erste Zeit ist ein wenig kürzer, die letzte viel länger als die übliche; der Unterschied in den Befunden bei wechselnder Zusatzgeschwindigkeit ist somit unerheblich, weil der tropfenweise Zusatz kaum länger als 2 Minuten dauert.

Diesen Untersuchungen zufolge ist die Ursache des großen Unterschieds zwischen den Ergebnissen nach der dänischen und nach der französischen Methode sicherlich in der Hauptsache in dem im ersten Fall vorhandenen großen Gehalt an Sulfat zu suchen (vergl. die letzte Spalte der Tabelle II mit den entsprechenden Verhältniszahlen der Tabelle I). Die Schwefelsäure bewirkt jedoch nicht, daß der geglühte Molybdänniederschlag sulfathaltig wird, sondern daß er mehr als 12 Molybdänatome auf 1 Atom Phosphor enthält.

Diese Empfindlichkeit der direkten Molybdänmethode gegenüber fremden Stoffen — ich habe früher eine solche Beeinflussung des Verhältnisses P:Mo durch Salpetersäure, Salzsäure, Ammoniumnitrat, Ferrichlorid und wahrscheinlich auch durch Citronensäure festgestellt — beschränkt die allgemeine Verwendbarkeit dieser Methode im hohen Maße. Weit zuverlässiger ist die Molybdän-Magnesiummethode, bei der alle Verunreinigungen, Inhalt- und Zusatzstoffe beim Auswaschen des Molybdänniederschlags entfernt werden, ehe die Phosphorsäure in die zur Wägung bestimmte Verbindung übergeführt wird.

Meiner Auffassung nach haben diese Untersuchungen, Erläuterungen und Überlegungen dargetan, daß eine Verallgemeinerung der direkten Molybdänmethode nicht möglich ist, ehe die Gesetze aufgeklärt sind,

nach welchen sich bei der Fällung des Ammoniumphosphormolybdats das Verhältnis P:Mo verschiebt. Bis dahin darf dieser Methode höchstens in Einzelfällen eine größere Genauigkeit als 1:100 beigemessen werden, was ja auch in vielen Fällen, jedoch nur ausnahmsweise bei den Analysen der Handelsphosphate, genügt.

Kopenhagen, V. Steins Laboratorium, im August 1936.

Über die Mikro- und Halbmikrotrennung und Bestimmung des Natriums und Kaliums.

Von

Dr. **M. Hegedüs.**

Mitteilung aus dem I. Chemischen Institut der Königl. Ungarischen Peter Pázmány-Universität zu Budapest.

(Direktor: Prof. publ. ord. Dr. T. Széki.)

[Eingegangen am 22. Juli 1936.]

Die in der Praxis gebräuchlichsten Methoden zur Bestimmung von Natrium und Kalium beruhen auf dem Prinzip, die Gesamtmenge der Alkalisalze und das Kaliumsalz zu bestimmen und das Natriumsalz als Differenz der beiden Werte zu berechnen. Zur Kaliumbestimmung stehen dem Analytiker verschiedene einwandfreie Verfahren zur Verfügung, so die verschiedenen Ausführungsformen des Platinchlorid-[1]), Perchlorat-[2]), Hydrotartrat-[3]) und Kobaltinitritverfahrens[4]) usw., die Bestimmung der Gesamtalkalien aber ist nicht so leicht auszuführen. Bekanntlich gelangt die Gesamtalkalimenge in Form der Chloride oder der Sulfate zur Auswage. Beide Wägungsformen bieten Schwierigkeiten in dem sehr häufigen Fall, daß vor der Bestimmung Ammonsalze abgeraucht werden müssen. Bei den Chloriden tritt leicht ein Verlust an Alkalichloriden ein, bei den Sulfaten bereitet die beim Abrauchen der Schwefelsäure auftretende Pyrosulfatbildung dem Analytiker viel Schwierigkeit. Der Pyrosulfatfehler kommt bei der Berechnung des Natriumwertes zur Geltung. Eine gewisse Unsicherheit und Schwerfälligkeit kennzeichnet somit die in der Praxis zur Anwendung gelangenden Alkalibestimmungsverfahren; es gehören viel Umständlichkeit,

[1]) F. P. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, **II**, 11. Aufl., S. 39 (1935). — [2]) Serullas, Ann. de chim et de phys. [2] **46**, 294 (1831). Th. Schlösing, vergl. diese Ztschrft. **11**, 193 (1872). W. Wense, vergl. diese Ztschrft. **36**, 707 (1897). — [3]) F. Marshall, Chem. Ztg. **38**, 585, 615 (1914); vergl. diese Ztschrft. **54**, 167 (1915). L. W. Winkler, Ztschrft. f. angew. Chem. **29**, 44 (1916); vergl. diese Ztschrft. **97**, 107 (1934). — [4]) B. Kramer, Journ. of Biol. Chem. **41**, 263 (1920); vergl. diese Ztschrft. **90**, 146 (1932).

eine große Geschicklichkeit und Erfahrung, sowie auch viel analytisches Feingefühl des Chemikers dazu, um mit einer auf diesem Prinzip beruhenden Arbeitsweise richtige Ergebnisse zu erhalten. Um dem Nachteil, der sich aus der Bestimmung des Gesamtalkalis ergibt, vorzubeugen, wird die Anwendung eines Verfahrens, mittels dessen das Natrium neben dem Kalium direkt bestimmbar ist und somit nicht aus Differenz berechnet werden muß, sich als zweckmäßig erweisen.

Das von L. Szebellédy und K. Schick[1]) vorgeschlagene Arbeitsverfahren sucht die Aufgabe, das Natrium-Kaliumsalzgemisch zu untersuchen, in diesem Sinne zu lösen.

Die Verfasser trennen die Alkalijodide mittels eines Gemisches von absolutem Isobutylalkohol und absolutem Äthyläther (1:1), und wägen die getrennten Jodide. Die Salzmenge wird hierbei dreimal ausgezogen, indem sie jedesmal zunächst mit 5 *ccm* Isobutylalkohol durchgerieben und erst vor dem Filtrieren mit 5 *ccm* Äther versetzt wird. Die vereinigten Filtrate, die das Natriumsalz enthalten, sowie der Rückstand, das Kaliumsalz, werden nach Abdampfen der Lösungsmittel und Trocknen bei 125° C gravimetrisch bestimmt. Der Vorschlag von Szebellédy und Schick, der die direkte Bestimmung des Natriumsalzes ermöglicht und die Gesamtalkalibestimmung als überflüssig beseitigt, verdient große Aufmerksamkeit. Das Ziel meiner Arbeit war, den von Szebellédy und Schick stammenden Grundgedanken zu einem den Bedürfnissen der Praxis entsprechenden Bestimmungsverfahren auszuarbeiten.

Bei Umarbeitung des Trennungsverfahrens für Natrium und Kalium von Szebellédy und Schick kamen folgende Gesichtspunkte in Betracht:

1. Das Verfahren soll womöglich auf kleine Salzmengen anwendbar werden.

2. Die Trennung des Natrium-Kaliumgemisches soll quantitativ vor sich gehen[2]).

3. Die mit großer Genauigkeit vorgenommene Bestimmung der getrennten Jodide soll so ausgeführt werden, daß die Hygroskopizität der Salze nicht zur Geltung kommt[3]).

[1]) Diese Ztschrft. **97**, 106 (1934). — [2]) Nach L. Szebellédy und K. Schick gehen bei jeder Trennung 4,8 *mg* (3 × 1,6 *mg*) Kaliumjodid in Lösung, d. h. in die Natriumjodid enthaltende Phase über. Dementsprechend wird von den Verfassern bei jedem erhaltenen Kaliumwert eine Verbesserung im positiven, und bei jedem Natriumwert im negativen Sinne angewendet. Die Löslichkeit des Kaliumjodids bestimmt somit die untere Fassungsgrenze des Verfahrens. — [3]) Nur vollig reine Alkalijodide sind im trockenen Zustande praktisch nicht hygroskopisch und deshalb zu gravimetrischen Bestimmungen geeignet. Erhält das Salzgemenge nach einer vorhergehenden Trennung — ein Fall, der in der Praxis häufig vorkommt — unvermeidliche Spuren von Calcium und Magnesium, so ist es nicht recht auf Gewichtskonstanz zu bringen.

4. Die technische Ausführung des Verfahrens soll einfach und womöglich rasch durchführbar sein.

Als Ausgangsmaterial dienten bei den Versuchen Kaliumchlorid „pro analysi Merck" und Natriumchlorid „pro analysi Kahlbaum"; die bei 100° C getrockneten Salze wurden im Schwefelsäure-Exsiccator aufbewahrt. Als Lösungsmittel wurden Isobutylalkohol, „Kahlbaum" und Äther „pro analysi Merck, wasserfrei, über Natrium destilliert" angewendet. Der über Nacht mit frisch geglühtem Calciumoxyd beschickte Isobutylalkohol wurde zunächst abdestilliert; die bei 106—106,5° gewonnene Fraktion wurde mit metallischem Calcium zum zweiten Mal abdestilliert. Zum Überführen der Alkalisalze in Jodide wurde Jodwasserstoffsäure „pro analysi de Häen, sp. G. 1,96" herangezogen.

Es wurden vier, Natriumchlorid und Kaliumchlorid enthaltende Stammlösungen hergestellt, indem die bis auf 0,1 *mg* genau abgewogenen Salze mittels destillierten Wassers in kalibrierten Meßkolben bei Zimmertemperatur auf das gewünschte Volumen zur Verdünnung gelangten. In je 500 *ccm* enthielten die Lösungen:

1.	1,0021 *g*	Natriumchlorid	und	1,2003 *g*	Kaliumchlorid,
2.	0,3512 *g*	„	„	0,4068 *g*	„
3.	0,0606 *g*	„	„	1,0085 *g*	„
4.	1,4246 *g*	„	„	0,0591 *g*	„

Mit jeder der vier Lösungen wurden je drei Parallelbestimmungen des Kaliums und Natriums ausgeführt, wobei von den Lösungen Nr. 1, 3 und 4 je 25 *ccm*, von Lösung Nr. 2 je 10 *ccm* zur Anwendung gelangten. Jedes Salzgemisch wurde dreimal ausgezogen, um den Verlauf dieses Vorganges verfolgen zu können, bestimmte ich den Natriuminhalt jedes der drei Auszüge; der Natriumwert ergab sich als Summe der drei Einzelbestimmungen.

Das bei den beschriebenen Natrium- und Kaliumbestimmungen angewendete Verfahren ist folgendes:

Die mittels einer Hahnpipette nach L. W. Winkler[1]) abgemessene Lösung wird mit 2 *ccm* Jodwasserstoffsäure in einer kleinen, etwa 30—40 *ccm* fassenden Quarzschale mit rundem Boden auf dem Wasserbad zur Trockene verdampft. Erscheint der Rückstand (von etwa aus der Zersetzung des Reagenses stammendem Jod) etwas gelblich, so wird die Salzmenge mit wenig Äthylalkohol versetzt und das Eindampfen wiederholt. Die reinen Jodide kommen bei Halbmikrobestimmungen 1 Stunde, bei Mikrobestimmungen 20—30 Minuten in den auf 120—130° C ein-

[1]) Die chemische Analyse, XXIX, Ausgewählte Untersuchungsverfahren für das chemische Laboratorium, S. 44 (1931).

gestelltem Trockenschrank. Das getrocknete Salzgemisch wird bis zur weiteren Verarbeitung im Schwefelsäure-Exsiccator aufbewahrt[1]).

Das angewendete Lösungsmittel besteht aus einem mit Kaliumjodid gesättigten Gemisch[2]) von Isobutylalkohol und Äther (1:1,5). Das bei 125° C getrocknete und möglichst fein verriebene Kaliumjodid „pro analysi" wird in das schon zusammengegossene Flüssigkeitsgemisch gestreut, und der Flascheninhalt etwa 10 Minuten lang gründlich durchgeschüttelt. Zum Aufbewahren des Lösungsmittels dient eine braune Glasstöpselflasche, die zweckmäßig im Dunkeln aufbewahrt wird.

[Der Kaliumjodidgehalt des klaren Lösungsmittels wird ein für allemal festgestellt. In den auf dem Wasserbad eingedampften und mit destilliertem Wasser aufgenommenen Proben wurde die Jodidbestimmung mittels Chlorwassers nach L. W. Winkler[3]) vorgenommen. Als Maßflüssigkeit diente 0,01 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung. Aus sechs untereinander gut stimmenden Versuchen ergab sich, daß 10 *ccm* des Lösungsmittels 0.66 *mg* Kaliumjodid, 0,19 *mg* Kaliumoxyd entsprechend, in Lösung halten. Der Jodgehalt wurde im Laufe der Versuche (Zeitdauer mehrere Monate) wiederholt bestimmt und erwies sich als konstant[4])].

Bei Halbmikromengen (Lösungen Nr. 1, 3, und 4) wird das Salzgemisch dreimal mit je 10 *ccm* des Lösungsmittels behandelt. Die 10 *ccm* werden in Anteilen von jedesmal 2 *ccm* der trockenen Salzmenge zugefügt: Nach jedem neuen Zusatz erfolgt ein etwa 1½ Minuten langes, gründliches Durchreiben des Schaleninhaltes mittels eines kleinen Glaspistills. Nach dem letzten Anteil wird einmal umgerührt und hierauf die mit einem Uhrglas bedeckte Schale samt Pistill auf etwa 2 Minuten beiseite gestellt. Das fein suspendierte Kaliumjodid lagert sich im Laufe dieser Zeit auf Wandung und Boden, somit wird ein rasches und bequemes Filtrieren ermöglicht. Es ist ratsam, vor Beginn der Filtration den Schaleninhalt so geschickt herumzuschwenken, daß die an der Wandung haftenden Teilchen womöglich auf den Boden des runden Gefäßes gelangen. Die Dekantierung erfolgt über einen kleinen, langstieligen, zu mikrochemischen Arbeiten geeigneten Glastrichter (Stiellänge

[1]) Es scheint nicht ratsam, die schon eingetrockneten Salze längere Zeit auf dem Wasserbad stehen zu lassen; dasselbe gilt auch für den Trockenschrank. Salzmengen, die nach dem Eintrocknen auf dem Wasserbade oder nach Durchtrocknen noch 1 – 2 Stunden im Trockenschrank gelassen wurden, wiesen einen wohl wahrnehmbaren Jodidverlust auf. — [2]) Das vorher gesättigte Lösungsmittel greift den Kaliumjodidinhalt des zur Bestimmung gelangenden Salzgemisches nicht an. Die 4.8 *mg* betragende Verbesserung des Kaliumwertes fällt fort. Das Verfahren wird somit auch zur Bestimmung der kleinsten Kaliummengen verwendbar. — [3]) Pharm. Zentralhalle **63**, 386 (1922); vergl. diese Ztschrft. **97**, 115 (1934). — [4]) Es ist empfehlenswert, bei jedem neuen Isobutylalkoholdestillat diesen Wert neu festzustellen. Ist die Entwässerung mehr oder weniger vollständig, so wechselt der Betrag um einige Hundertstel *mg*.

12 *cm*, lichte Weite 2—3 *mm*, Trichterbreite 22 *m*), der mit einem vom Lösungsmittel durchtränkten Weißbandfilter von etwa 3,5 *cm* Durchmesser (Schleicher & Schüll Nr. 551) beschickt ist. Man muß die Flüssigkeit bei der Dekantierung mit Hilfe des Pistills in den Trichter gießen, wobei der Kontakt zwischen Schalenausguß und Pistill nicht aufgegeben werden darf. Die Operation nimmt 1—2 Minuten oder noch weniger in Anspruch. Das Kaliumsalz soll womöglich in der Schale zurückbleiben. Um einem Verlust vorzubeugen, ist es notwendig, nach der Filtration die äußere Wandung des Ausgusses mit einem kleineu Stück Filterpapier sorgfältig abzuwischen und dieses auf das Filter zu werfen[1]).

Im Falle von Mikromengen (Lösung Nr. 2) werden die drei Auszüge so vorgenommen, daß vom Lösungsmittel je 3 *ccm* zur Anwendung gelangen, und zwar in Anteilen von je 1 *ccm*. Das Durchreiben nimmt auch hier etwa 1½ Minuten in Anspruch. Vor dem Filtrieren fügt man der Suspension 2 *ccm* Äther zu und rührt einmal durch usw.

Das Filtrat, das das Natrium enthält, wird in einer etwa 50—60 *ccm* fassenden Jenaer Glasschale aufgefangen. Da der etwaige Peroxydgehalt des Äthers schon in der Kälte aus der Lösung Jod frei machen kann, ist es auf alle Fälle ratsam, dem Filtrat einige Tropfen 0,01 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung beizufügen[2]). Einige *ccm* Äthylalkohol sind erforderlich, um das Vermischen des Isobutylalkohols mit der Thiosulfatlösung zu ermöglichen. Das Filter wird mit Äthylalkohol einmal und dann mit heißem Wasser 3—4mal behandelt und quantitativ in die Quarzschale zurückgewaschen. Der Schaleninhalt kommt, mit einem Tropfen Jodwasserstoffsäure versetzt, aufs Wasserbad, um eingetrocknet zu werden. Das Trocknen und Ausziehen wird wiederholt. Nach beendeter Trennung wird sowohl das im Auszugsmittel befindliche Natriumjodid, als auch das in wäßriger Lösung zurückgebliebene Kaliumjodid, auf dem Wasserbad durch Eindampfen von den Lösungsmitteln befreit, mit wenig salzsäurehaltigem warmen destillierten Wasser aufgenommen und in je einen Jenaer 200 *ccm*-Kochkolben übergespült. Die Jodidbestimmung nach L. W. Winkler wird wie folgt vorgenommen:

Den kalten Lösungen soll so viel Chlorwasser zugefügt werden, daß die Farbe des zuerst ausgeschiedenen Jods — durch Oxydation zu Jodat — vollständig verschwindet. Die wenigen Körnchen angefeuchteten Bims-

[1]) Der Ausguß kann der organischen Lösungsmittel wegen nicht mit Fett versehen werden. Ein minimaler Verlust durch Abrinnen der Flüssigkeit ergibt deutliche Fehler. — [2]) Auch in Fällen, wo keine Gelbfärbung stattgefunden hat, erwies sich die Anwendung von 0,01 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung als empfehlenswert, da so in dem als Konservierungsmittel vorhandenen Amylalkohol das Kriechen des eintrocknenden Natriumjodides verhindert wird. Ein Überschuß an Natriumthiosulfat beeinflußt den zur Bestimmung gelangenden Jodidgehalt nicht, da beim Chlorieren alles vorhandene Thiosulfat zerstört wird.

steins enthaltenden Lösungen in den Kochkolben werden 15—20 Minuten lang im wallenden Sieden gehalten, um alles überschüssige Chlor zu entfernen. Es ist empfehlenswert, mit 1—2 Tropfen Methylorangelösung (1:1000) sich von der Chlorfreiheit zu überzeugen. Die abgekühlten, mit destilliertem Wasser auf etwa 100 *ccm* verdünnten Lösungen werden mit 1 *ccm* n-Salzsäure und überschüssigem Kaliumjodid versetzt; das freiwerdende Jod (die 6fache Menge des ursprünglich vorhandenen) wird mit auf Kaliumbijodat eingestellter und mit Amylalkohol konservierter[1]) 0,1 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung gemessen. Der Endpunkt ist auf 1 Tropfen zu treffen. 1 *ccm* 0,1 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung entspricht 0,517 *mg* Natriumoxyd, bezw. 0,785 *mg* Kaliumoxyd. Bei Mikromengen wird zur Jodidbestimmung 0,01 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung angewendet; der Übergang ist mit 0,1 *ccm* sicher feststellbar. 1 *ccm* 0,01 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung entspricht 0,0517 *mg* Natriumoxyd, bezw. 0,0785 *mg* Kaliumoxyd.

Der durch jodometrische Bestimmung erhaltene, in Kaliumoxyd ausgedrückte Kaliwert bedarf keiner Verbesserung. Im Natriumwert hingegen ist auch diejenige Kalimenge mitinbegriffen, die vom Kaliumjodidgehalt des angewendeten Auszugsmittels stammt. Dementsprechend muß am Natriumwert eine negative Verbesserung angebracht werden. Der Wert beträgt bei Halbmikromengen (Anwendung von 30 *ccm* Lösungsmittel) — 0,37 *mg*, bei Mikromengen (Lösung 9 *ccm*) — 0,11 *mg*, in Natriumoxyd ausgedrückt.

Die mit den vier Stammlösungen durchgeführten Versuche sind aus Tabelle I (S. 172) ersichtlich. Da Chloride eingewogen worden waren, so kam der Natriumverbesserungswert auch auf Natriumchlorid umgerechnet (0,70 *mg*, bezw. 0,21 *mg*) zur Anwendung (Tabelle I).

Wie aus Tabelle I ersichtlich ist, stimmen die bei den Lösungen Nr. 1 und 2 erhaltenen Natrium- und Kaliummengen mit den berechneten Werten auf 1—2 Zehntel, bezw. Hundertstel *mg* (1%). Bei den Lösungen Nr. 3 und 4, also in den Fällen, wo das Natrium-Kaliumverhältnis in einer oder der anderen Richtung stark verschoben ist (1:20 und 20:1), finden wir die gute Übereinstimmung immer nur bei dem überwiegenden Bestandteil. Was den zurücktretenden Bestandteil betrifft, erscheint der Fehler im erstem Augenblick zu hoch. Z. B. beträgt dieser Wert bei Lösung Nr. 3 nahezu 10% des Natriumgehaltes und mehr als 20% des Kaliumgehaltes im Falle von Lösung Nr. 4. Werden jedoch diese Abweichungen auf die Gesamtanalysenwerte umgerechnet, so finden wir, daß der begangene Fehler verschwindend klein ist. Eine mikroanalytische Trennung und Bestimmung kommt nämlich hauptsächlich dann in Frage, wenn die Gesamtkalimenge nicht 10% der analysierenden Substanz beträgt. Unter solchen Umständen gibt in der Gesamtanalyse ein 10%

[1]) C. Mayr und E. Kerschbaum, diese Ztschrft. **73**, 321 (1928).

Tabelle I.

Verhältnisse	Einwage	Auszüge 1.	Auszüge 2.	Auszüge 3.	ΣNaCl	ΣNaCl corr.	Na_2O	ΔNa_2O	KCl	K_2O	ΔK_2O
	mg	*mg*	*mg*	*mg*	*mg*	*mg*	*mg*	*mg*	*mg*	*mg*	*mg*
$Na_2O:K_2O$	50,1 NaCl	39,82	8,12	1,98	49,92	49,2	26,1	- 0,5	60,1	38,0	+ 0,1
	(26,6 Na_2O)	40,39	8,12	2,08	50,59	49,9	26,5	— 0,1	60,6	38,3	+ 0,4
=	+	41,63	6,91	1,85	50,39	49,7	26,4	— 0,2	59,6	37,7	— 0,2
1:1	60,0 KCl										
(h. mikro)	(37,9 K_2O)	—	—	Mw.	50,30	49,6	26,3	- - 0,3	60,1	38,0	+ 0,1
$Na_2O:K_2O$	7,02 NaCl	5,37	1,36	0,43	7,16	6,95	3,69	— 0,03	8,06	5,09	— 0,05
	(3,72 Na_2O)	5,22	1,27	0,69	7,18	6,97	3,70	— 0,02	8,11	5,12	— 0,02
=	+	5,13	1,35	0,67	7,15	6,94	3,68	— 0,04	8,19	5,17	+ 0,03
1:1	8,14 KCl										
(mikro)	(5,14 K_2O)	—	—	Mw.	7,16	6,95	3,69	— 0,03	8,12	5,13	— 0,01
$Na_2O:K_2O$	3,03 NaCl	2,43	0,87	0,33	3,63	3,27	1,73	+ 0,12	50,3	31,8	± 0
	(1,61 Na_2O)	2,73	0,61	0,35	3,69	3,33	1,77	+ 0,16	50,0	31,6	— 0,2
=	+	2,70	0,64	0,32	3,66	3,30	1,75	+ 0,14	49,6	31,3	— 0,5
	50,4 KCl										
1:20	(31,8 K_2O)	—	—	Mw.	3,66	3,30	1,75	+ 0,14	50,0	31,6	— 0,2
$Na_2O:K_2O$	71,2 NaCl	63,36	6,96	1,37	71,69	71,0	37,6	— 0,1	2,31	1,46	— 0,40
	(37,7 Na_2O)	63,66	6,62	1,17	71,45	70,8	37,5	- 0,2	2,17	1,37	— 0,49
=	+	63,66	6,21	1,20	71,07	70,4	37,3	— 0,4	2,28	1,44	— 0,42
	2,95 KCl										
20:1	(1,86 K_2O)	—	—	Mw.	71,40	70,7	37,5	— 0,2	2,25	1,42	— 0,44

zu hoher Natriumwert (Lösung Nr. 3) einen Fehler von 0,05%, und ein 20% zu niedriger Kaliumwert (Lösung Nr. 4) einen Fehler von 0,1%.

Aus den Ergebnissen der in Tabelle I zusammengefaßten Versuche ergibt sich, daß das beschriebene Alkalitrennungs- und Bestimmungsverfahren sowohl bei Mikro- als auch bei Halbmikromengen ohne jeden weiteren empirischen Verbesserungswert anwendbar ist.

An einer Reihe von Silicaten wurden mit den beschriebenen Verfahren Alkalibestimmungen vorgenommen.

Der Aufschluß erfolgte nach J. L. Smith[1]); die Hauptmenge der Ammonsalze wurde — in Form von Chloriden — bei ganz niedriger Temperatur abgeraucht. Das nach der Oxalatfällung erhaltene Filtrat kam in einer kleinen Platinschale, mit 10—15 Tropfen Schwefelsäure versetzt, aufs Wasserbad zum Eindampfen; um die Hauptmenge der überschüssigen Schwefelsäure zu entfernen, wurde die Platinschale an einem dunklen Ort des Laboratoriums über freier Flamme behutsam erwärmt. Es mußte hierbei darauf geachtet werden, daß das öfters wiederholte Erhitzen bei der ersten bemerkbaren Rotglut des Schalenbodens sofort beendet sei[2]). Das mit wenig destilliertem Wasser in eine Quarzschale übergespülte Salz kam, mit 2—3 *ccm* Jodwasserstoffsäure versetzt, aufs Wasserbad zum Eintrocknen. Die Salzmenge erschien nach dem Abdampfen in jedem Falle dunkel, da sie einen Teil des freigewordenen Jods zurückhielt[3]). Durch 2—3mal wiederholtes Eindampfen mit Äthylalkohol war das Jod zu entfernen. Die reinen Alkalisalze wurden nach oben angegebenen Verfahren getrennt und bestimmt, mit der Abänderung, daß der Natriumgehalt in den drei vereinigten Filtraten mittels einer einzigen Titration festgestellt wurde. Die Ergebnisse der Silicatanalysen sind in Tabelle II (S. 174) zusammengefaßt.

An den Silicaten Nr. 4, 8 und 9 wurde je eine Gesamtanalyse ausgeführt. Die Summen der drei Analysen ergaben mit den in Tabelle II angegebenen Alkaliwerten (Mittelwert) der Reihe nach 100,41, 100,28, und 100,23%. Wie aus Tabelle II ersichtlich, stimmen die an Silicaten vorgenommene Parallelbestimmungen untereinander äußerst gut. Auch der Einklang zwischen den Alkaliwerten und den Gesamtanalysen der Gesteinsproben Nr. 4, 8 und 9 ist befriedigend.

---

[1]) E. Dittler, Gesteinsanalytisches Praktikum (1933). — [2]) Da die Jodwasserstoffsäure in wäßriger Lösung Sulfate, Bisulfate, bezw. Pyrosulfate, bei Wasserbadtemperatur gleichfalls quantitativ zu Jodide zersetzt, ist es nicht notwendig, das Abrauchen der Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz fortzusetzen. Um Jodwasserstoffsäure zu ersparen, ist jedoch das Entfernen der Hauptmenge überschüssiger Schwefelsäure erwünscht. — [3]) Jodwasserstoffsäure reagiert mit Schwefelsäure unter den gegebenen Verhältnissen nach folgender Gleichung:

$$H_2SO_4 + 2\,HJ = SO_2 + J_2 + 2\,H_2O.$$

Tabelle II.

	Silicat	Na_2O %	K_2O %	Σ Alk. %
1.	Kaliumfeldspat aus einem Pegmatit	2,76 2,87	11,78 11,68	14,54 14,55
2.	Granitaplit	2,17 2,18	6,52 6,40	8,67 8,58
3.	Biotitführender Amphibolgranit	3,03 2,98	5,14 5,33	8,17 8,31
4.	Granit	2,65 2,58	5,60 5,70	8,25 8,28
5.	Biotitgranit	3,51 3,48	4,09 4,24	7,60 7,72
6.	Basalt	4,02 4,06	2,01 2,01	6,03 6,07
7.	Basalt	3,05 —	1,67 1,58	4,69 —
8.	Diorit ?	3,64 3,75	0,07 0,06	3,71 3,81
9.	Meteoritstein	1,10 1,09	0,32 0,32	1,42 1,41

Zusammenfassung.

1. In der analytisch-chemischen Praxis sind wir oft vor die Aufgabe gestellt, Natrium- und Kaliumgehalt solcher Gemenge zu bestimmen, welche die genannten Elemente nur in geringen Mengen enthalten, wobei trotzdem eine genaue Bestimmung erwünscht ist. In solchen Fällen können nur Mikro- oder Halbmikroverfahren in Betracht kommen.

2. Die gebräuchlichsten Natrium-Kaliumbestimmungsverfahren haben den prinzipiellen Fehler, daß das Natrium nicht direkt bestimmt, sondern aus dem Gesamtalkalisalz und dem Kaliumwert als Differenz berechnet wird. Eine direkte Bestimmung des Natriums und Kaliums nebeneinander gestattet die Methode von Szebellédy und Schick, wobei Natrium und Kalium als Jodide getrennt und bestimmt werden; doch kann dies Verfahren in seiner ursprünglichen Form nur als Makromethode angewendet werden.

3. Der Verfasser hat die Trennung und Bestimmung des Natriums und Kaliums als Jodide zur Mikro- und Halbmikromethode ausgearbeitet.

Dabei wird eine Arbeitsvorschrift angegeben, die gestattet, Natrium und Kalium nebeneinander einwandfrei zu bestimmen.

4. Es sind mehrere Beleganalysen an Gesteinen, bezw. Silicaten, angegeben, welche die praktische Bedeutung und die Anwendungsmöglichkeiten der Methoden erläutern.

Die Anwendung von Zinnamalgam in der chemischen Analyse.

Von

Iw. Tananajew und E. Dawitaschwili.

[Eingegangen am 29. Mai 1936.]

Die Methode der Reduktion höherer Oxydationsstufen mit darauffolgender Titration der reduzierten Form wird in der Praxis der chemischen Analyse oft angewendet und umfaßt einen weiten Kreis von Reaktionen. Dieser Kreis wurde durch die Einführung der flüssigen Amalgame des Zinks, Cadmiums, Bleis und Wismuts in die Praxis noch mehr erweitert. In der Literatur sind zahlreiche Fälle für die Anwendung der flüssigen Amalgame anzutreffen[1]), die sich im Vergleich zu anderen Reduktionsmitteln durch besondere Vorzüge auszeichnen.

Die genannten flüssigen Amalgame werden in dem Fall angewendet, daß das zu reduzierende Ion oder Metall in verschiedenen Oxydationsstufen vorkommt, z. B. Ferri-, Permanganat-, Cupri-Ionen und andere. Die Bestimmung des gegebenen Ions ist dann möglich, wenn das reduzierte Ion mit irgendeinem Oxydationsmittel ($KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$) titriert werden kann.

Ausgehend von der Voraussetzung, daß sich die Grenzen der Anwendung flüssiger Amalgame sehr stark erweitern ließen, wenn das im Quecksilber gelöste Metall, bei der Reduktion in die Lösung übergehend, gleichfalls titriert werden könnte, fanden wir nach Untersuchung der Amalgame einer ganzen Reihe von Metallen, daß das Zinnamalgam am besten diesen Anforderungen genügt.

In der vorliegenden Mitteilung ist die Anwendung des Zinnamalgams für die Reduktion der Ionen von: FeIII, CuII, HgI, HgII, SbV, SbIII, AsV, AsIII, SnIV, PbII, MnO_4' und AgI beschrieben.

1. Das Potential des Zinnamalgams.

Um die Reduktion unter den denkbar günstigsten Bedingungen durchführen zu können, führten wir zuerst Messungen des Potentials

[1]) Eine Übersicht der Arbeiten mit Hinweis auf die Originalliteratur ist bei I. M. Kolthoff, Die Maßanalyse II, 2. Aufl. (1931) zu finden; vergl. diese Ztschrft. 85, 197 (1931), wo auch der benutzte Apparat abgebildet ist.

des Zinnamalgams aus in Abhängigkeit von der Konzentration des Zinns im Amalgam, dem Säuregrad der Lösung, der Konzentration des Stannochlorids in der Lösung und der Temperatur. Die Ergebnisse können folgendermaßen formuliert werden: Das Potential des Zinnamalgams schwankt von — 0,2 bis — 0,3 Volt. Das höchste Potential wird bei hohem Säuregrad (4—5 n-Salzsäure) geringer Konzentration des Stannochlorids in der Lösung und erhöhter Temperatur beobachtet. Unter den von uns unten als „normale" bezeichneten Arbeitsbedingungen schwankt das Potential des Zinnamalgams in den angegebenen Grenzen.

2. Darstellung des Amalgams und Technik der Reduktion.

Die zur Darstellung des Zinnamalgams nötige Menge granulierten Zinns wird unter Erwärmung in unter Salzsäure befindlichem Quecksilber gelöst. Als praktisch am vorteilhaftesten erwies sich 8%iges Amalgam.

Die Reduktion wird in dem Reduktor von K. Someya[1]) ausgeführt, in welchen das Amalgam und die zu untersuchende Lösung eingeführt werden.

In allen unten beschriebenen Fällen wird die Reduktion bei einem Säuregrad der Lösung von 1—2 n-Salzsäure, unter Erwärmung der Flüssigkeit im Reduktor auf 60—70° und Durchschütteln des Reduktorinhaltes während 5 Minuten ausgeführt. Diese Bedingungen bezeichnen wir als normale.

In allen Fällen erwies sich eine Reduktion während 5 Minuten als genügend. Eine längere Reduktionsdauer sowie auch ein höherer Säuregrad führen zu einer langsam ansteigenden Erhöhung der Ergebnisse, infolge der Reaktion:

$$2\,H^{\cdot} + Sn \longrightarrow Sn^{\cdot\cdot} + H_2,$$

die bei längerem Durchschütteln und in Abwesenheit des Oxydationsmittels verläuft.

Für eine Reduktion in der Kälte wird ein wesentlich größerer Zeitraum benötigt (bis zu 30 Minuten).

Die reduzierte Lösung wird in allen Fällen mit $K_2Cr_2O_7$ in Gegenwart von Diphenylamin oder mit $KMnO_4$ und unter Einhaltung der bekannten Vorsichtsmaßregeln titriert. Reduziert wird in einer CO_2-Atmosphäre.

3. Die Bestimmung von Eisen.

Bei einem Säuregrad von 1—2 n-Salzsäure kann dreiwertiges Eisen sehr leicht reduziert werden. Nach der Reduktion wird die Lösung im Reduktor mit $K_2Cr_2O_7$-Lösung titriert. Es darf nicht vergessen werden,

[1]) Der Reduktor [siehe bei Kolthoff a. a. O., S. 337 und diese Ztschrft. **85**, 197 (1931)] wurde von uns dahingehend abgeändert, daß sein oberer Teil mit einem Schliff versehen wurde; er konnte so leicht abgenommen werden, was bestimmte Bequemlichkeiten bei der Titration bietet.

daß bei der Titration das doppelte Volumen $K_2Cr_2O_7$-Lösung verbraucht wird, entsprechend der Reaktion:

$$Sn + 2\,Fe''' \longrightarrow Sn'' + 2\,Fe''.$$

Eine besondere Bedeutung hat diese Methode für Eisen übrigens nicht.

4. Die Bestimmung von Zinn.

Vierwertiges Zinn wird von Zinnamalgam bis zur zweiwertigen Form reduziert:

$$Sn'''' + Sn \longrightarrow 2\,Sn''.$$

In der Kälte verläuft die Reduktion bei hohem Säuregrad der Lösung (6 n) im Verlauf von 20—30 Minuten bis zu Ende. Die obengenannten normalen Bedingungen gestatten, die Reduktion in 5 Minuten zu beendigen.

Die Reduktion des Zinns mit Hilfe von Zinnamalgam kann bei der Analyse von Legierungen Bedeutung gewinnen.

5. Reduktion bis zum Metall.

Bestimmung der Cu''-Ionen. Kupfer wird von Zinnamalgam bis zum Metall reduziert:

$$Cu'' + Sn \longrightarrow Cu + Sn''.$$

Die Reaktion verläuft zunächst im Sinne folgender Gleichung:

$$2\,Cu'' + Sn \longrightarrow 2\,Cu' + Sn''.$$

Im weiteren wird dann Cu' bis zum Metall reduziert. Praktisch ist es vollkommen ohne Bedeutung, ob die Reduktion der Kupfer-Ionen zum Metall bis zum Ende verläuft oder nicht, da von dem Moment der völligen Entfärbung der Lösung (Reduktion bis zu den Cu'-Ionen) beginnend, bis zum Übergang der ganzen Kupfermenge in das Amalgam, das gleiche Volumen an $K_2Cr_2O_7$-Lösung verbraucht wird, wie leicht aus den angeführten Gleichungen zu ersehen ist. Ein Kupfer enthaltendes Zinnamalgam stört die Reduktion frischer Kupferlösungen nicht.

Bestimmung des Quecksilbers. Sowohl einwertige, als auch zweiwertige Quecksilber-Ionen werden von Sn-Amalgam gleich leicht bis zum Metall reduziert. Als Untersuchungsobjekte dienten eine Lösung von $HgCl_2$ und Hg_2Cl_2 in festem Zustand. Im ersten Fall scheidet sich zuerst Hg_2Cl_2 ab, das sich dann unter Reduktion bis zum Metall schwärzt. Das Metall wird von dem Amalgam rasch aufgenommen. Im zweiten Falle wird das Kalomel unmittelbar bis zum Metall reduziert. Die Bestimmung von Quecksilber gibt gute Resultate, wie aus den Tabellen I und II (S. 178) zu ersehen ist.

Wie aus den Ergebnissen zu ersehen, wird Kalomel, ungeachtet seiner geringen Löslichkeit, von Zinnamalgam bei einem 2 n-Säuregrad in 5 Minuten reduziert.

Tabelle I.

Zugesetzt $HgCl_2$	Verbrauch an 0,1 n-$K_2Cr_2O_7$ Lösung	Gefunden $HgCl_2$
g	*ccm*	*g*
0,3500	25,75	0,3496
0,5000	36,80	0,4996
0,6962	51,32	0,6966
0,7000	51,52	0,6994

Tabelle II.

Zugesetzt Hg_2Cl_2	Verbrauch an 0,1 n-$K_2Cr_2O_7$-Lösung	Gefunden Hg_2Cl_2
g	*ccm*	*g*
0,2000	8,42	0,1988
0,2361	9,98	0,2356
0,3500	14,80	0,3474
1,000	42,40	1,0010

Bei Anwendung von Sn-, Zn- und Bi-Amalgam konnten wir in einer Lösung, ohne Anwendung anderer Analysenmethoden Kupfer, Eisen und Quecksilber bestimmen.

Die Bestimmung von SbIII und SbV-Ionen. Antimon wird von Sn-Amalgam leicht bis zum Metall reduziert, das in das Amalgam übergeht. Die Versuche wurden mit einer Lösung von SbIII angestellt, die durch Auflösung von metallischem Antimon in H_2SO_4 erhalten wurde, und mit einer SbV-Lösung, dargestellt durch Auflösen von $K_2H_2Sb_2O_7$ in Salzsäure. Bei der Reduktion der Lösungen unter normalen Bedingungen (5 Minuten) schwanken die Ergebnisse innerhalb 1%. Bei einer Reduktionsdauer von 15 Minuten sind die Resultate um 2—3% überhöht.

Die Bestimmung von Kupfer und Antimon kann ohne Anwendung anderer Methoden in einer Lösung mit Hilfe von Bi- und Sn-Amalgam durchgeführt werden, was wir auch für die Analyse von Bronzen und Weißmetall ausnutzten.

Die Bestimmung von AsIII- und AsV-Ionen. Die Reduktion Arsen enthaltender Lösungen unterscheidet sich im Grunde genommen in nichts von der des Antimons. In der Kälte ist die Reduktion bei einem Säuregrad = 4 n in 10—15 Minuten beendet. Unter normalen Bedingungen genügen 5 Minuten. Die Genauigkeit ist dieselbe, wie beim Antimon. Arsen wird auch in schwerlöslichen Verbindungen, z. B. As_2O_3, reduziert.

Tabelle III.

Einwage As_2O_3	Verbrauch an 0,1 n-$K_2Cr_2O_7$-Lösung	Gefunden As_2O_3
g	*ccm*	*g*
0,0400	12,20	0,0403
0,1000	30,10	0,0993
0,1500	45,30	0,1495

Die Reduktion wird unter normalen Bedingungen durchgeführt. Die Einwage an As_2O_3 wurde in trockenem Zustande eingebracht. Volumen der 1—2 n-Salzsäure etwa 20 *ccm*.

Die Bestimmung von Blei. Das normale Oxydations-Reduktionspotential des Bleis (— 0.12) unterscheidet sich wenig von dem des Zinns, doch verläuft die Reduktion bis zum Metall mit Hilfe von Sn-Amalgam unter normalen Arbeitsbedingungen quantitativ. Besonderes Interesse beansprucht die Bestimmung von Blei im $PbSO_4$, das in den Reduktor in fester Form eingeführt wird.

Tabelle IV.

Einwage $PbSO_4$	Verbrauch an 0,1 n-$K_2Cr_2O_7$-Lösung	Gefunden $PbSO_4$
g	*ccm*	*g*
0,1506	10,00	0,1516
0,2000	13,30	0,2016
0,2551	16,90	0,2565
0,5000	33,10	0,5018

Die Reduktion kann große Bedeutung bei der Analyse von Erzen und Legierungen, aus denen das Blei als $PbSO_4$ abgeschieden wird, erlangen.

Die Bestimmung von Silber. Ungeachtet dessen, daß in 2 n-HCl-Lösung die Konzentration der $Ag^{\cdot}$-Ionen bis 10^{-10} fällt, verläuft die Reduktion unter normalen Bedingungen (5 Minuten) ebenfalls. Für die Versuche wurde eine Lösung von Ag_2SO_4 benutzt. Konzentration der Salzsäure im Reduktor 2 n.

6. Die Reduktion des MnO_4'-Ions.

Trotz des hohen Oxydations-Reduktionspotentials des MnO_4'-Ions ist die Reduktion in der Kälte in 30 Minuten (6 n-HCl) beendet. Bei 60—70° und n-Salzsäure verläuft auch hier die Reduktion bis zu den $Mn^{\cdot\cdot}$-Ionen in 5 Minuten bis zum Ende. Anfänglich schlägt die Farbe nach

Grün um (MnO_4''), hierauf fällt MnO_2 aus, welches ebenfalls wieder verschwindet, woraus man auf das Ende der Reaktion schließen kann. Wir führten auch Versuche zur Reduktion von festem Mangandioxyd aus, die unter normalen Bedingungen ebenfalls glatt verläuft. Bei der Reduktion in H_2SO_4-Lösung wird eine Ausnahme von der allgemeinen Regel beobachtet: Die reduzierte Lösung läßt sich mit Permanganat nicht titrieren. Bei der Reduktion mit Sn-Amalgam muß man dies im Auge behalten und immer in salzsaurer Lösung arbeiten. In allen den Fällen, in denen das zu reduzierende Oxydationsmittel ein hohes Oxydations-Reduktionspotential besitzt, erhält man, nach Verschwinden des Oxydationsmittels in der Lösung, nicht $Sn^{\cdot\cdot}$-, sondern $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Ionen, deren Reduktion in H_2SO_4 sehr langsam verläuft. In einer HCl-Lösung fällt diese Schwierigkeit weg. Auf das eigenartige Verhalten des Sn-Amalgams in H_2SO_4-Lösung gründeten wir eine Methode zur getrennten Titration von Kupfer in Anwesenheit von $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Ionen, da für die Reduktion des Kupfers die Art der Säure im Zusammenhang mit seinem ungenügend hohen Oxydationspotential ($E_0Cu^{\cdot\cdot} \longrightarrow Cu = 0{,}34$; $E_0Sn^{\cdot\cdot} \longrightarrow Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} = 0{,}20$) ohne Belang ist.

7. Das Verhalten des Amalgams in Abwesenheit des Oxydationsmittels.

Ein Mangel des Sn-Amalgams besteht darin, daß es $Sn^{\cdot\cdot}$-Ionen an die Lösung abgibt. Dieser Prozeß verläuft sehr langsam. In Abwesenheit von O_2, bei n-Salzsäure und unter normalen Bedingungen (5 Minuten) wurden bei einem Blindversuch weniger als 0,1 *ccm* $K_2Cr_2O_7$-Lösung verbraucht. In der Kälte ist dieser Fehler noch geringer.

Zur Zeit sind wir mit weiteren Versuchen zur Feststellung der Verwendbarkeit des Sn-Amalgams für die Bestimmung von Mo, W, V, U, Ti und anderer Ionen, sowie auch mit der Anwendung des Amalgams in alkalischer Lösung beschäftigt.

Zusammenfassung.

Es wird die Verwendung eines neuen, des Sn-Amalgams in der chemischen Analyse beschrieben. Die Vorzüge des Sn-Amalgams bestehen in der großen Geschwindigkeit der Reduktion (5 Minuten) und dem niedrigen Säuregrad der Lösung (n-Salzsäure). Mit Hilfe von Sn-Amalgam können $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$, $Hg^{\cdot\cdot}$, $Hg^{\cdot}$, $Sb^{\cdot\cdot\cdot}$, SbV, $As^{\cdot\cdot\cdot}$, AsV, $Pb^{\cdot\cdot}$, $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Ag^{\cdot}$ und MnO_4'-Ionen leicht bestimmt werden. Auch die in Wasser schwer löslichen Verbindungen: Hg_2Cl_2, AgCl, As_2O_3, $PbSO_4$ und MnO_2 lassen sich damit reduzieren.

Tiflis, Chemisches Institut der Akademie der Wissenschaften der U. d. S. S. R.

Über die Anwendung von Berechnungen und nomographischen Methoden für die indirekte Analyse von Gemischen.

I. Mitteilung:

Gemische von Eisenoxyden mit metallischem Eisen.

Von

J. V. Karjakin und W. N. Winogradoff.

Swerdlowsk, U. d. S. S. R.

[Eingegangen am 28. Juli 1936.]

Die indirekte Analyse eines Gemisches von Metalloxyden mit freiem Metall durch rechnerische oder nomographische Methoden, wobei die analytischen Bestimmungen nicht aller, sondern nur einiger Bestandteile zugrunde gelegt werden, kann eine größere Bedeutung für die chemische Industrie und für die Metallurgie haben. Zweck dieser Arbeit ist die Anwendung dieser Methode auf ein Gemisch von Eisenoxyden mit metallischem Eisen, wobei einige einfache Formeln, die die ganze Zusammensetzung des Gemisches zu bestimmen erlauben, errechnet werden, während nur einige Komponenten dieses Gemisches zu bestimmen sind.

Das Gemisch von Eisenoxyden mit metallischem Eisen kann aus folgenden Komponenten bestehen: Fe, FeO, Fe_3O_4 und Fe_2O_3. Dabei kann man sich das Gemisch von äquivalenten Mengen von FeO und Fe_2O_3 als Fe_3O_4 vorstellen. Deshalb können in jedem theoretisch denkbaren Gemisch gleichzeitig nur drei Komponenten vorhanden sein: Fe, FeO und Fe_3O_4 oder Fe, Fe_2O_3 und Fe_3O_4 je nachdem, welches Oxyd im Überschuß ist.

Die analytische Bestimmung aller Bestandteile des Gemisches erfordert ohne Frage beträchtliche Zeit, während die Bestimmung einiger Komponenten, wie z. B. des Gesamtgehalts an Eisen und Eisenoxydul, mit Hilfe von Kaliumpermanganat sehr leicht und schnell durchzuführen ist.

Die Bestimmung nur einer von diesen Komponenten erlaubt nicht, die Zusammensetzung des ganzen Gemisches zu errechnen, da einem gewissen Eisengehalt unzählige Gemische entsprechen können. Der gleiche Fall liegt auch bei alleiniger Bestimmung des Eisenoxydulgehaltes vor. Dagegen erlaubt die Bestimmung dieser beiden Komponenten, das vorhandene Gemisch zu charakterisieren.

In der Praxis kann man in diesem Gemisch als diejenigen Werte, die am leichtesten durch die Analyse bestimmt werden und als Grundlage für die Rechnung dienen können, den Gesamtgehalt an Eisen und

den Gehalt an Gesamteisenoxydul[1]) annehmen. Wenn man den Gesamtgehalt an Eisen mit $Fe_{best.}$ bezeichnet, kann man die Gleichung aufstellen:

$$Fe_{best.} = x + y + z,$$

in der $x = \%$ Fe ist, als Metall vorhanden,
$y = \%$ Fe ist, als FeO vorhanden,
$z = \%$ Fe ist, als Fe_2O_3 vorhanden.

Fe_3O_4 wurde also entgegen der weiter oben genannten Angabe als FeO und Fe_2O_3 eingesetzt.

Indem man weiter den durch die Analyse ermittelten Eisenoxydulgehalt mit $FeO_{best.}$ bezeichnet, haben wir:

$$FeO_{best.} = \frac{FeO}{Fe} x + \frac{FeO}{Fe} y.$$

Da die Summe aller Komponenten gleich 100 ist, so folgt weiter:

$$x + \frac{FeO}{Fe} \cdot y + \frac{Fe_2O_3}{2\ Fe} \cdot z = 100.$$

Indem man diese Gleichungen zusammen löst, erhält man:

$$Fe_2O_{3berechn.} = 1{,}4298\ (Fe_{best.} - 0{,}7773\ FeO_{best.}) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

$$Fe_{met.} = 4{,}99\ (Fe_{best.} - 0{,}0779\ FeO_{best.} - 69{,}94) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

$$FeO_{berechn.} = 449 - 6{,}42\ Fe_{best.} + 1{,}5\ FeO_{best.} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Um im Gemisch den Prozentgehalt an Fe_3O_4 zu bestimmen, muß man zwei Möglichkeiten betrachten:

1. Im Gemisch ist ein Überschuß an Fe_2O_3.
2. Im Gemisch ist ein Überschuß an FeO.

Im ersten Fall haben wir:

$$\frac{Fe_3O_4}{Fe_2O_3}\ Fe_2O_{3berechn.} = 1{,}4498\ Fe_2O_{3berechn.} = \%\ Fe_3O_4 \quad . \quad . \quad (4);$$

dieser Wert entspräche dem Gehalt an Fe_2O_3 im Gemisch.

$$\frac{Fe_3O_4}{FeO}\ FeO_{berechn.} = 3{,}223\ FeO_{berechn.} = \%\ Fe_3O_4 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5);$$

dieser Wert entspräche der Menge FeO.

Wenn bei Überschuß an Fe_2O_3 der nach der Gleichung (4) gefundene Wert größer ist als der nach der Gleichung (5) berechnete, so ergibt die Differenz die Möglichkeit, den Überschuß des freien Fe_2O_3 zu berechnen, denn es ist

$$\text{der Überschuß an } Fe_2O_3 = Fe_2O_{3berechn.} - 2{,}2227\ FeO_{berechn.} \quad . \quad . \quad (6)$$

Wenn man in dieser Gleichung $Fe_2O_{3berechn.}$ und $FeO_{berechn.}$ durch $Fe_{best.}$ und $FeO_{best.}$ nach der Gleichung (1) und (3) einsetzt, dann ergibt sich:

$$\text{der Überschuß an } Fe_2O_3 = 4{,}446\ (3{,}531\ Fe_{best.} - FeO_{best.} - 224{,}478) \quad . \quad . \quad (7)$$

Den gesuchten Wert für Fe_3O_4 kann man dann berechnen als Differenz der Summe $Fe_{met.} + Fe_2O_{3Überschuß}$ von 100:

$$Fe_3O_4 = 100 - (Fe_{met.} + Fe_2O_{3Überschuß}) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

[1]) Aus dem Gemisch von FeO, Fe_3O_4 und Fe.

Indem man in die Gleichung (8) $Fe_{met.}$ und $Fe_2O_{3\text{Überschuß}}$ durch $Fe_{best.}$ und $FeO_{best.}$ nach den Gleichungen (2) und (7) einsetzt, erhält man nach Vereinfachung folgende endgültige Gleichung:

$$Fe_3O_4 = 4{,}835\,(299{,}297 + FeO_{best.} - 4{,}279\,Fe_{best.}) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

Die erhaltenen Formeln sind bei einigen Gemischen durchgerechnet. Die Ergebnisse der Durchrechnung sind in der Tabelle I enthalten:

Tabelle I.

Nr.	Die Zusammensetzung des Gemisches in %			Die Zusammensetzung der Gemische nach den Gleichungen (2) und (9) berechnet in %			
	$Fe_{met.}$	Fe_3O_4	Fe_2O_{3frei}	$Fe_{met.}$	Fe_3O_4	Fe_2O_{3frei}	Summe
1	100	—	—	100,00	—	—	100,00
2	—	100	—	—	100,00	—	100,00
3	—	—	100	—	0,1	99,95	100,05
4	20	30	50	20,01	30,06	50,00	100,07
5	75	10	15	75,00	10,14	14,94	100,08
6	3	90	7	2,99	90,11	6,94	100,04
7	5	5	90	5,04	4,98	90,06	100,08

Indem man die zweite Möglichkeit (den Überschuß an FeO) betrachtet, kommt man mit analogen Überlegungen zu endgültigen Formeln. Zunächst:

$$\text{der Überschuß an FeO} = 449 + 2\,FeO_{best.} - 7{,}063\,Fe_{best.} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

$$Fe_3O_4 = 1{,}611\,(1{,}287\,Fe_{best.} - FeO_{best.}) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

Die Ergebnisse der Durchrechnung für diese Formel in einigen Gemischen sind in Tabelle II wiedergegeben.

Tabelle II.

Nr.	Die Zusammensetzung des Gemisches in %			Die Zusammensetzung der Gemische nach den Gleichungen (2), (10) und (11) berechnet in %			
	$Fe_{met.}$	FeO_{frei}	Fe_3O_4	$Fe_{met.}$	FeO_{frei}	Fe_3O_4	Summe
1	100	—	—	100,00	—	0,08	100,08
2	—	100	—	—	100,00	0,05	100,05
3	—	—	100	—	—	100,03	100,03
4	30	20	50	30,04	19,96	50,07	100,07
5	10	75	15	10,03	74,91	15,09	100,03
6	90	3	7	89,97	3,04	7,07	100,08
7	5	5	90	4,99	4,99	90,04	100,02

Eine gewisse Ungenauigkeit erklärt sich durch die unbedeutende Vervielfachung durch die Koeffizienten; aber sonst sind alle Gleichungen für die Mehrheit der Zwecke hinlänglich genau.

Bei der Benutzung der vorstehenden Gleichungen für die Berechnung des Fe_3O_4-Gehalts entsteht die Frage, welche von den zwei Gleichungen (9 und 11) angewendet werden muß. Vor der Benutzung der Gleichungen ist es deshalb notwendig, die Frage zu entscheiden, ob das Gemisch einen Überschuß an Fe_2O_3 oder FeO enthält.

Der Gesamteisengehalt in dem Gemisch der Oxyde (ohne Metall) kann in Abhängigkeit von der Zusammensetzung folgender sein:

1. Weniger als 72,36 %, aber größer oder gleich 69,94 %.
2. Gleich 72,36 %.
3. Größer als 72,36 %, aber weniger oder gleich 77,73 %.

Die erste Möglichkeit entspricht einem Überschuß an Fe_2O_3 im Gemisch oder reinem Ferrioxyd, die zweite Möglichkeit entspricht reinem Ferrioxyd, und im dritten Fall besteht das Gemisch aus reinem Ferrooxyd oder enthält einen Überschuß an letzterem.

Für die Mischung, die aus Oxyden und metallischem Eisen besteht, muß der Prozentgehalt an Fe im Gemisch der Oxyde in Übereinstimmung mit den drei oben erwähnten Möglichkeiten folgende sein:

$$100\,\frac{Fe_{best.} - Fe_{met.}}{100 - Fe_{met.}} \leqq 72{,}36 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

Indem man die früher berechnete Formel für $Fe_{met.}$ einsetzt und sodann vereinfacht, kommen wir zu folgender Formel:

$$3{,}53\,Fe_{best.} - FeO_{best.} \leqq 224{,}4 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

Bei Abwesenheit von freiem Ferrooxyd oder Ferrioxyd geht diese Ungleichung in eine Gleichung über.

Für den Fall des Überschusses an Fe_2O_3 haben wir

$$3{,}53\,Fe_{best.} - FeO_{best.} > 224{,}4 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

bei Überschuß an FeO ist

$$3{,}53\,Fe_{best.} - FeO_{best.} < 224{,}4 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

Die Ergebnisse der Anwendung der Ungleichung (13) für verschiedene Gemische sind in der Tabelle III (S. 185) zusammengefaßt.

Die ganze Berechnung der Zusammensetzung eines solchen Gemisches erfordert bei dem üblichen Vorgehen nur 3—4 Minuten.

Wenn eine große Genauigkeit nicht gefordert wird, besteht die Möglichkeit, die Zusammensetzung der Mischung mit Hilfe eines Nomogramms zu berechnen, dem folgende Überlegungen zugrunde liegen.

Auf einer vertikalen Skala tragen wir Fe in Prozenten auf sie ein, die auf analytischem Wege gefunden worden sind, und zwar in den Grenzen von 69,94 % bis 100 %. Auf einer zweiten Skale (die parallel zu der ersten verläuft) werden die Prozente an FeO von 0 % bis 128,65 % eingezeichnet.

Tabelle III.

Nr.	Die Zusammenstellung der Gemische in %				3,53 $Fe_{best.}$—$FeO_{best.}$	Folgerung
	FeO	Fe_2O_3	Fe_3O_4	$Fe_{met.}$		
1	1	—	99	—	223,92 < 224,4	Gleichung (11) ist anwendbar.
2	—	1	99	—	224,64 > 224,4	Gleichung (9) ist anwendbar.
3	1	—	50	49	223,89 < 224,4	Gleichung (11) ist anwendbar.
4	—	1	30	69	225,9 > 224,4	Gleichung (9) ist anwendbar.
5	—	—	100	—	224,4 = 224,4	BeideGleichungen sind anwendbar.
6	—	—	—	100	224,4 = 224,4	BeideGleichungen sind anwendbar.

Wenn man den Punkt der ersten Skala, der 69,94 % Fe angibt, verbindet mit dem Punkt der zweiten Skala, der 0 % FeO entspricht, so wird die erhaltene Linie dem reinen Ferrioxyd entsprechen und kann „Fe_2O_3-Linie" genannt werden. Der Punkt 72,36 % Fe der ersten Skala, verbunden mit dem Punkt 31,03 % FeO der zweiten Skala, nennen wir „Fe_3O_4-Linie" (s. Abb. 30, S. 186).

Analog bekommt man die FeO-Linie, indem man die Punkte 77,73 % Fe und 100 % FeO verbindet. Endlich erhalten wir die $Fe_{met.}$-Linie bei Verbindung der Punkte 100 % Fe und 128,65 % FeO.

Der Kreuzungspunkt der FeO-, Fe_2O_3- und Fe_3O_4-Linien entspricht einem Gehalt an metallischem Eisen von Null. Indem man von diesem Punkt aus ein Lot bis zu der Kreuzung mit der Fe-Linie herstellt, findet man den Punkt, der dann 100 % $Fe_{met.}$-Gehalt entspricht. Die erhaltene Linie wird $Fe_{met.}$-Skala benannt.

Die Kreuzungen der Fe_2O_3-, Fe_3O_4- und FeO-Linien mit der $Fe_{met.}$-Linie geben in Übereinstimmung die Nullpunkte der Fe_3O_4-, FeO- und Fe_2O_3-Skalen und ferner noch eine zweite Fe_3O_4-Skala. Das Vorhandensein zweier Fe_3O_4-Skalen befindet sich in völliger Übereinstimmung mit der theoretischen Ableitung von zwei Formeln für die Berechnung des Prozentgehaltes an Fe_3O_4. Durch die gekennzeichneten Punkte ziehen wir Linien, die beiden Koordinaten parallel sind. Der Punkt 100% Fe_2O_3 liegt natürlich auf der Fe_2O_3-Linie, ebenfalls befindet sich der Punkt 100 % FeO auf der FeO-Linie.

Bei dem Auflegen eines Lineals auf die entsprechenden Punkte der Koordinatenskala nach den Angaben der Analyse des Gemisches

erhalten wir auf den entstehenden Skalen die Zusammensetzung des Gemisches an Oxyden und Metall in Prozenten. Die Linie, die die beiden Punkte auf den Ordinaten verbindet, darf nicht durch die schraffierten Gebiete des Nomogrammes hindurchgehen, sonst erhält man auf den Skalen unmögliche Werte, deren Summe mehr als 100 % ist. Diese Gebiete kann man „Gebiete der unmöglichen Analysen"

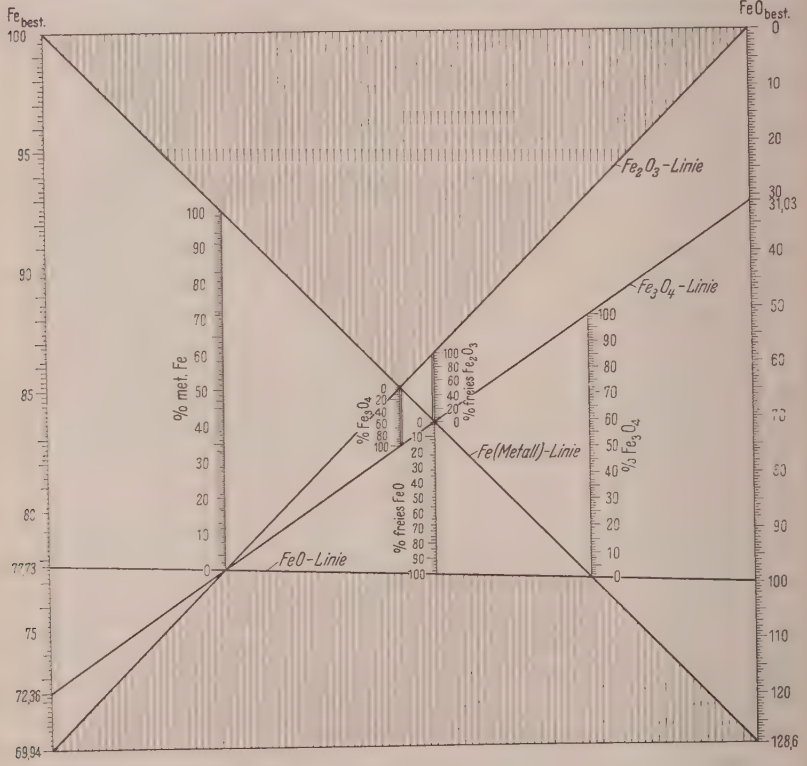


Abb. 30.

nennen. Bei einem Überschuß an Fe_2O_3 (mit doppeltem Skalagrundstrich) lesen wir % Fe_3O_4 auch auf der Skala mit doppeltem Grundstrich, bei Anwesenheit von freiem Ferrooxyd aber lesen wir % Fe_3O_4 auf der Skala mit einfachem Grundstrich ab. Das erhaltene Nomogramm ist im Aufbau nach den früher abgeleiteten Formeln kontrolliert worden; die Ergebnisse stimmen mit den Berechnungen überein.

Wir hoffen, daß die Aufstellung ähnlicher Nomogramme durch die geschilderten einfacheren Analysen für verschiedene Fälle bei sonst komplizierten Analysen nützlich werden kann.

Zwei neue Universalindikatoren.

Von

J. V. Dubský und **A. Langer.**

Aus dem chemischen Institut für analytische Chemie der Masaryk-Universität in Brünn.

[Eingegangen am 17. September 1936.]

Unsere Arbeitsziele brachten uns dazu, den Universalindikatoren besondere Aufmerksamkeit zu schenken. Schon im Jahre 1933 haben wir die drei Dissoziationsstufen der Phosphorsäure nicht nur nach L. Rossi[1]) mit Nitroprussidnatrium und Schwefelwasserstoffwasser (PO_4H_2' gibt keine Reaktion, PO_4H'' Violett-Färbung, PO_4''' intensive Rotfärbung), sondern auch mit dem Indikatorgemisch Methylrot Thymolphthalein nachgewiesen (Farbenübergänge: rot, grünlich-gelb und blau[2]).

Später verglichen wir die einzelnen Universalindikatoren von F. R. Mc Crumb[3]), E. Bogen[4]), Prot und N. Goldowski[5]) und beobachteten folgende Färbungen:

Indikator	H_3PO_4	NaH_2PO_4	Na_2HPO_4	Na_3PO_4
Crumb	blutrot	orangegelb	dunkelgrün	ultramarinblau
Bogen.	karminrot	blaßrot	grün	blau
Prot	blaßrot	rosa	gelb	violettrot

Gleichzeitig beobachteten wir die einzelnen Farbenübergänge bei der Pyrophosphorsäure:

Indikator	$H_4P_2O_7$	$NaH_3P_2O_7$	$Na_2H_2P_2O_7$	$Na_3HP_2O_7$	$Na_4P_2O_7$
Crumb .	braunrot	orangebraun	hellorangegelb	olivgrün	ultramarinblau
Bogen .	karminrot	hellkarminrot	orangegelb	gelbgrün	blaugrün
Prot . . .	hellrot	rosa	hellrosa	gelb	violettrot

[1]) Quimica e Industria **3**, 289 (1926); vergl. diese Ztschrft. **93**, 272 (19333). — [2]) J. V. Dubský und A. Langer, diese Ztschrft. **93**, 272 (1933). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **3**, 233 (1931); vergl. diese Ztschrft. **93**, 273 (1933). Zusammensetzung: Methylrot, Phenolphthalein, Bromthymolblau und Thymolblau. — [4]) Süddeutsche Apoth. Ztg. **68**, 308 (1928); enthält außer den vorigen Bestandteilen noch Dimethylamino-azobenzol. — [5]) Chim. et Ind. **31**, Sonder-Nr. 4 bis, 442 (1934). Methylrot, Phenolphthalein, Kresolphthalein, Naphtholphthalein und Methylorange.

Diese Vorversuche verdanken wir den Prüfungen von Fräulein M. Nováková und Vl. Šoukal.

Die Farbänderungen der Universalindikatoren[1]) umfassen ein begrenztes p_H-Gebiet, bezw. die Schärfe der Farbübergänge in einzelnen Gebieten läßt zu wünschen übrig.

Dieser Mangel brachte uns auf den Gedanken, ob wir nicht günstigere Resultate erzielen würden bei der Bereitung von zwei Universalindikatoren, wobei der eine A (acidum) für das saure, der andere B (Basen) für das alkalische Gebiet geeignet ist. Ein jeder müßte die ganze Farbenskala aufweisen, am besten in der Reihenfolge der Spektralfarben, sodaß die Farbenübergänge von einem p_H-Wert zum andern scharf begrenzt wären. Zu diesem Zweck haben wir eine graphische Aufzeichnung der Farbübergänge von einigen wichtigen Indikatoren dargestellt (Abb. 31, S. 189), und man kann leicht den Beginn des Farbübergangs, den Farbumschlag sowie die Schärfe des Übergangs aus der Steilheit der Geraden herauslesen bei solchen Indikatoren, die den gleichen Farbumschlag aufweisen.

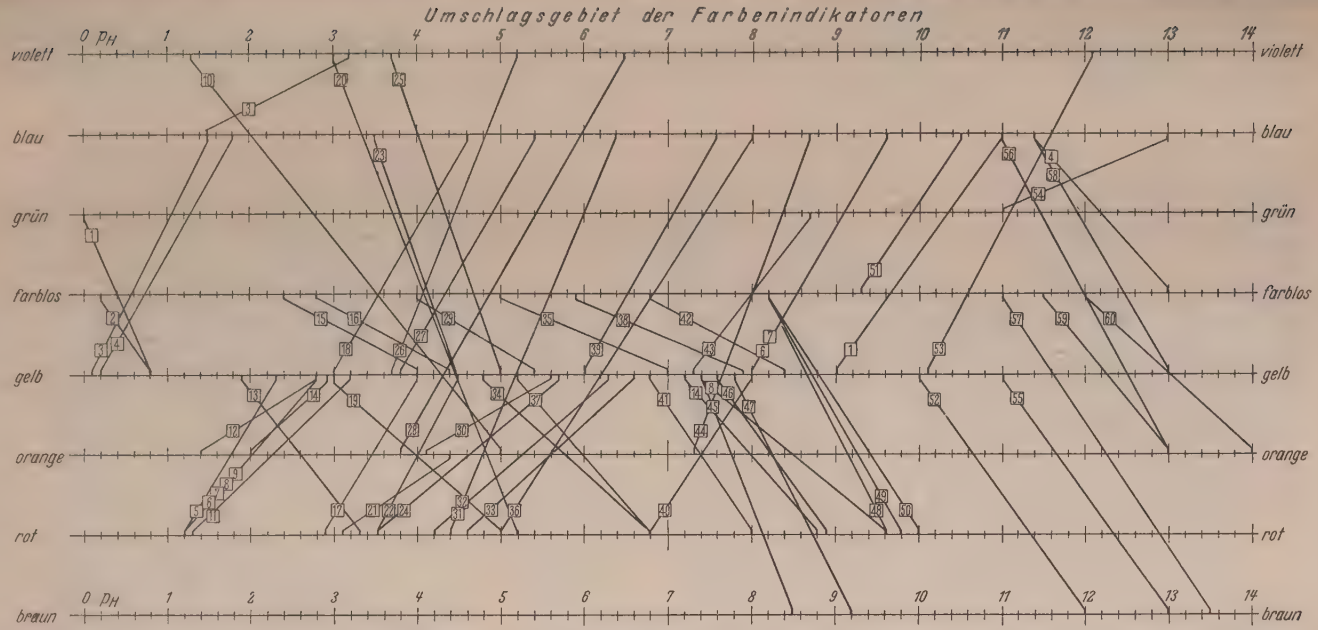
Aus der Tabelle kann man ferner leicht ablesen, welche Indikatoren in Betracht kommen dürften, und es blieb nur übrig, versuchsweise das beste Verhältnis der einzelnen Komponenten auszuprobieren.

Zu diesem Zweck haben wir uns Lösungen nach E. Salm[2]) mit p_H-Werten von 1—14 bereitet (verdünnte Salzsäure, Gemische der Natriumphosphate und verdünnte Lauge). Ihre p_H-Werte wurden im sauren Gebiet potentiometrisch nachgeprüft mit der Kalomel- und der Chinhydron-Elektrode; im basischen Gebiet wurde die Kontrolle mit einer empirisch graduierten Antimonelektrode durch graphische Interpolation ausgeführt. Größere Abweichungen von den potentiometrischen Werten als 0,05 p_H wurden korrigiert. Zur Kontrolle wurde der Farbenübergang auch mit Lösungen verglichen, die mit den Kolthoffschen Pastillen bereitet worden waren.

Nach einzelnen Versuchen mit den verschiedenen ausgewählten Indikatoren gelang es, zwei Gemische zu bereiten, die den gestellten Anforderungen in gewissem Umfange entsprechen.

---

[1]) Vergl. auch J. Moir, Journ. South African Assoc. Anal. Chem. **3**, 6 (1920); durch Chem. Abstr. **14**, 3607 (1920). L. D. Felton, Journ. of Biol. Chem. **46**, 299 (1921); durch Chem. Zentrbl. **92**, IV, 398 (1921). A. Cohen, Journ. Americ. Chem. Soc. **44**, 1851 (1922). J. L. Lizius und N. Evers, Analyst **47**, 33 (1922); vergl. diese Ztschrft. **78**, 452 (1929). H. W. van Urk, Pharm. Weekbl. **65**, 1246 (1928); **66**, 157, 163 (1929); vergl. diese Ztschrft. **82**, 461 (1930). I. M. Kolthoff, Pharm. Weekbl. **66**, 67 (1929); vergl. diese Ztschrft. **82**, 460 (1930). F. Čuta und K. Kámen, Chem. Listy **30**, 22 129 (1936). J. V. Dubský und A. Langer, Chem. Obzor **11**, 29 (1936). — [2]) Ztschrft. f. physik. Chem. **57**, 471 (1907).



1 α-Naphtholbenzein. 2 Pikrinsäure. 3 Methylviolett. 4 Malachitgrün. 5 Metanilgelb. 6 Thymolblau. 7 Xylenolblau. 8 m-Kresolrot. 9 Benzolazodiphenylamin. 10 Benzopurpurin. 11 Tropäolin 00. 12 o-Toluolazo-o-toluidin. 13 p-Benzolsulfosäureazobenzylanilin. 14 o-Kresolrot. 15 β-Dinitrophenol. 16 α-Dinitrophenol. 17 Dimethylgelb. 18 Bromphenolblau. 19 Tetrajodphenolsulfonphthalein. 20 Kongo. 21 Methylorange. 22 Äthylorange. 23 p-Sulfo-o-methoxybenzol. 24 Benzolsulfosäure-azo-α-naphthylamin. 25 Benzolazo-α-naphthylamin. 26 Alizarinsulfosaures Na. 27 Bromkresolgrün. 28 Resazurin. 29 γ-Dinitrophenol. 30 Isopikraminsäure. 31 Methylrot. 32 Lackmoid. 33 Propylrot. 34 Chlorphenolrot. 35 p-Nitrophenol. 36 Bromkresolpurpur. 37 Azolitmin. 38 m-Dinitrobenzol. 39 Bromthymolblau. 40 Neutralrot. 41 Rosolsäure. 42 m-Nitrophenol. 43 Diorthohydroxystyrilketon. 44 α-Naphtholphthalein, 45 Brillantgelb. 46 Tropäolin 000. 47 Curcumin. 48 Phenoltetrajodophthalein. 49 o-Kresolphthalein. 50 Phenolphthalein. 51 Thymolphthalein. 52 Salicylgelb. 53 Alizaringelb. 54 Alizarinblau S. 55 Tropäolin 0. 56 Poirriers Blau. 57 Nitramin. 58 Na-Indigodisulfonat. 59 2,4,6-Trinitrotoluol. 60 1,3,5-Trinitrobenzol.

Abb. 31.

Universalindikator A (für das saure Gebiet).

0,035 *g* Thymolsulfophthalein
0,020 *g* Tropäolin 00
0,010 *g* Tetrabromphenolsulfophthalein
0,030 *g* Bromkresolgrün
0,040 *g* Bromkresolpurpur

in 100 *ccm* 50%igem Alkohol. Der Farbenübergang ist der folgende:

bei p_H 1 zinnoberrot
2 orangegelb
3 gummiguttgelb
4 gelbgrün
5 grün
6 grünblau
7 violett (ultramarin)

Universalindikator B (für das basische Gebiet):

0,035 *g* Neutralrot
0,015 *g* Thymolsulfophthalein
0,025 *g* Thymolphthalein
0,100 g Nitramin
0,060 *g* m-Nitrophenol

in 100 *ccm* 50%igem Alkohol. Der Farbenübergang ist

bei p_H 7 zinnoberrot
8 ockergelb
9 gelbgrau
10 schmutzig graugrün
11 graublau
12 grauviolett
13 braunviolett

Unserer Ansicht nach ist zwar der Indikator B für das basische Gebiet noch nicht vollkommen ideal, aber zur Zeit mangelt es an den erforderlichen Indikatoren mit dem passenden Umschlagsgebiet. Aus diesem Grunde konnte auch der Versuch nicht gelingen, den Farbumschlag umgekehrt verlaufen zu lassen. Colorimetrisch stellten wir fest, daß man Farbnuancen von 0,2 p_H unterscheiden kann.

Gleichzeitig haben wir den Universalindikator mit 0,1 n-Lösungen von Natriumsalzen der Pyrophosphorsäure ausprobiert. Wir konnten uns davon überzeugen, daß man rasch p_H-Werte von 0,5 genau und völlig einwandfrei feststellen kann.

Indikator A (für das saure Gebiet) färbt Lösungen von

$H_4P_2O_7$ zinnoberrot,
$NaH_3P_2O_7$ orangegelb,

$Na_2H_2P_2O_7$ gelbgrün,
$Na_3HP_2O_7$ kobaltblau,
$Na_4P_2O_7$ ultramarin dunkelblau.

Indikator B (für das basische Gebiet) färbt die ersten vier Lösungen zinnoberrot und nur $Na_4P_2O_7$ gibt schmutzig-chromgrüne Verfärbung.

Zur schnellen Entscheidung, welcher der beiden Indikatoren A oder B zu verwenden ist, können mehrere Indikatoren dienen. Sehr gut geeignet ist Thymolsulfophthalein, das sich im sauren Gebiet rot, bezw. gelb färbt, im alkalischen grün oder blau.

Die Lösung des Indikators A scheint stabil zu sein; hingegen wies die Lösung des Indikators B nach sechs Monaten bestimmte Farbänderungen auf; die ursprüngliche Schärfe erzielten wir durch erneute Zugabe von Nitramin; die Indikatorlösung hatte sich also zum Teil zersetzt.

Die Firmen Dr. Theodor Schuchardt, Görlitz und Interpharma, Prag-Modřany haben sich bereit erklärt, die beiden Universalindikatoren in den Handel zu bringen.

Die Lanthan-Bestimmung mit Hilfe von o-Oxychinolin.

Von

Th. I. Pirtea.

[Eingegangen am 14. September 1936.]

Die von R. Berg[1]) bekannt gegebene Methode zur Fällung und quantitativen Bestimmung einer großen Anzahl von Metallen durch o-Oxychinolin[2]). kann auch zur Fällung und quantitativen Bestimmung des Lanthans angewendet werden.

Es läßt sich damit noch 0,00001 *g* Lanthan in 5 *ccm* Gesamtvolumen nachweisen, was einer Empfindlichkeit von 1:500000 entspricht.

Die Fällung des Lanthans mit Hilfe von o-Oxychinolin vollzieht sich in einer ammoniakalischen Ammoniumacetatlösung quantitativ. Der gebildete Niederschlag setzt sich rasch ab und läßt sich sehr leicht filtrieren und auswaschen. Die quantitative Bestimmung kann gravimetrisch durch Wägen des bei 130° getrockneten Niederschlags und

---

[1]) Diese Ztschrft. **70**, 341 (1927); **71**, 23, 171, 321, 369 (1927); **72**, 177 (1927); **76**, 191 (1929); **81**, 1 (1930). – [2]) Fr. L. Hahn, diese Ztschrft. **86**, 153 (1931). Gr. Balanescu und Maria D. Motzoc, diese Ztschrft. **91**, 188 (1933). S. Halberstadt, diese Ztschrft. **92**, 86 (1933). J. A. Atanasiu und A. J. Velculescu, diese Ztschrft. **97**, 102 (1934). Victoria M. Zwenigorodskaja und Tamara N. Smirnowa, diese Ztschrft. **97**, 323 (1934). Gr. Balanescu, diese Ztschrft. **101**, 101 (1935).

maßanalytisch nach R. Berg durch bromometrische Titration des o-Oxychinolins durchgeführt werden, nachdem der Niederschlag in Salzsäure gelöst worden ist. Der bei 130° getrocknete Niederschlag entspricht der Formel $La(C_9H_6ON)_3$ mit einem Gehalt von 24,33% Lanthan.

Der Umrechnungsfaktor bei der gravimetrischen Methode ist 0,2433; bei der maßanalytischen Bestimmung entspricht 1 *ccm* 0,1 n-Bromat-Bromid-Lösung 0,001167 *g* Lanthan.

Gravimetrische Bestimmung. In einem Jenaer Becherglas von 250 *ccm* Inhalt werden 10—20 *ccm* der Lösung, die Lanthannitrat [$La(NO_3)_3 . 6 H_2O$] enthält, mit 30—40 *ccm* destilliertem Wasser verdünnt. Diese Lösung erwärmt man bis nahe zum Sieden; man setzt etwa 5 *ccm* 2 n-Essigsäure zu und dann einen Überschuß einer alkoholischen 3%igen o-Oxychinolinlösung. Zuletzt wird noch eine 10%ige Ammoniaklösung tropfenweise hinzugefügt, bis die ganze Lösung stark nach Ammoniak riecht. Während dieser Zeit wird das Lanthan als gelbes Lanthanoxychinolat gefällt. Dann wird 2—3 Minuten erwärmt, um das Absetzen des Niederschlags zu erleichtern.

Die Filtration erfolgt nach etwa 1 Stunde unter Verwendung eines Jenaer Glasfiltertiegels 1 G 3 oder 1 G 4, wobei der Niederschlag einige Male mit warmem Wasser gewaschen wird. Danach wird der Tiegel bei 130° C im Trockenschrank getrocknet und nach dem Erkalten gewogen. Das Trocknen und Wägen setzt man fort, bis konstantes Gewicht erreicht ist. Beim Trocknen ändert der Niederschlag seine Farbe und wird gelbgrün.

Zur Ermittlung des Lanthangehalts der analysierten Lösung wird das gefundene Gewicht des Lanthanoxychinolats mit dem Faktor 0,2433 multipliziert.

Maßanalytische Bestimmung. Aus der zu analysierenden Lösung wird das Lanthan genau wie bei der gravimetrischen Bestimmung gefällt.

Nach dem Filtrieren und Waschen wird der Niederschlag aus dem Filtertiegel in etwa 20—30 *ccm* 2 n-Salzsäure gelöst und die Lösung mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe in ein Titrierbecherglas abgesaugt. Der Glasfiltertiegel wird noch einige Male mit etwas 2 n-Salzsäure nachgewaschen. Dann gibt man 0,5—1 *g* Kaliumbromid sowie einige Tropfen einer 1%igen Indigokarminlösung als Indikator hinzu. Es wird jetzt tropfenweise, bei fortwährendem Umrühren, eine 0,1 n-Kaliumbromatlösung im Überschuß hinzugefügt; sodann wird der Bromatüberschuß jodometrisch mit einer 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert. Aus der Anzahl der tatsächlich verbrauchten Kubikzentimeter 0,1 n-Bromatlösung wird das in der Lösung enthaltene Lanthan berechnet, wobei 1 *ccm* 0,001167 *g* Lanthan entspricht.

Es wäre hier noch zu erwähnen, daß für die maßanalytische Bestimmung der bei der gravimetrischen Lanthanbestimmung getrocknete und gewogene Niederschlag verwendet werden kann. In dieser Weise kann die gewichtsanalytische Bestimmung maßanalytisch kontrolliert werden.

Die mit o-Oxychinolin erzielten Resultate wurden durch Fällung des Lanthans mit Oxalsäure und Wägung als Lanthanoxyd (La_2O_3) nachgeprüft.

Gravimetrische Bestimmung.

Lanthan gegeben *g*	La-Oxychinolat gewogen *g*	Lanthan gefunden *g*	Lanthan (gewogen als La_2O_3) gefunden *g*
0,0256	0,1044	0,0254	0,0257
	0,1044	0,0254	
	0,1040	0,0253	
	0,1042	0,0254	
	0,1042	0,0254	
0,0128	0,0522	0,0127	0,0128
	0,0524	0,0128	
0,0064	0,0261	0,0064	
	0,0261	0,0064	

Maßanalytische Bestimmung.

Lanthan gegeben *g*	0,1n-Bromatlösung verbraucht *ccm*	Lanthan gefunden *g*	Differenz *mg*
0,0128	10,88	0,0127	— 0,1
	11,10	0,0129	+ 0,1
	11,05	0,0129	+ 0,1
0,0192	16,45	0,0193	+ 0,1
0,0064	5,55	0,0065	+ 0,1
	5,45	0,0064	± 0
0,0256	21,8	0,0254	— 0,2
	22,05	0,0257	+ 0,1

Aus den mitgeteilten Analysen ist zu ersehen, daß die Bestimmung als Oxychinolat gute Resultate liefert und demnach für die quantitative Bestimmung empfohlen werden kann.

Bukarest, Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Universität.

Über eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Lynoxyns im Linoleumzement.

2. Mitteilung[1]).

Beiträge zur analytischen Methodik und analytische Studien auf dem Gebiete der Betriebstechnik der Linoleum- und Korkindustrie.

Von

B. Glassmann und D. Rosenblum.

Aus dem Zentrallaboratorium der Linoleum- und Korkwerke in Odessa.

[Eingegangen am 31. August 1936.]

Der Linoleumzement wird durch Zusammenschmelzen von Linoxyn mit Kopalharz oder Albertol und Kolophonium dargestellt. Zur Kontrolle des Betriebes war es erforderlich, eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Linoxyns im Linoleumzement auszuarbeiten.

Die von uns vorgeschlagene Methode gründet sich auf die Bestimmung des Glyceringehaltes im Linoxyn und damit auch im Linoleumzement: aus dem Glyceringehalt des letzteren wird sodann sein Linoxyngehalt berechnet. Wenn der betreffende Linoleumzement unter Zuhilfenahme von Albertol hergestellt worden ist, das selbst in veresterter Form Glycerin enthält, so werden die analytischen Resultate trotzdem wenig beeinflußt, da unter den von uns angegebenen Verseifungsbedingungen des Zementes das Albertolglycerin, wie aus den analytischen Belegen zu ersehen ist, nicht abgespalten wird. Ferner ist auch der Albertolzusatz im Zement verhältnismäßig gering (etwa 10%) und der Glyceringehalt des Albertols beträgt außerdem nur etwa 4%. So bedienen wir uns z. B. zur Darstellung des Zementes folgender Vorschrift: Linoxyn 76,4%, Kolophonium 15,2% und Albertol 8,4%, entsprechend einem Gehalt von 0,3% Albertolglycerin.

Ausführung der Analyse.

Etwa 10 *g* Linoxyn oder Zement werden in einer Porzellanschale mit 10 *ccm* Kalilauge (500 *g* KOH im Liter) versetzt, auf einem siedenden Wasserbad und unter fleißigem Rühren während 15 Minuten erfolgt Verseifung. Man setzt sodann 60 *ccm* heißes destilliertes Wasser hinzu und erhitzt weiter während einiger Minuten bis zur vollständigen Lösung, säuert mit verdünnter Schwefelsäure (1:5) an und erhitzt bis zur völligen Abscheidung der Fettsäuren. Nun filtriert man durch ein Vakuumfilter[2]) und wäscht den Rückstand mit heißem Wasser nach.

Zur Reinigung der so erhaltenen Glycerinlösung von fremden oxydablen Substanzen versetzt man so lange mit einer Lösung von basischem Bleiacetat als sich noch ein Niederschlag bildet, filtriert die Mischung

[1]) 1. Mitteilung: Diese Ztschrft. **106**, 273 (1936). — [2]) Die Isolierung der Fettsäuren mit Paraffin oder Wachs ist nicht zu empfehlen, da das Glycerin aus ihnen nur sehr schwer auswaschbar ist.

durch ein Doppelfilter, wäscht den Rückstand 3mal mit Wasser nach, fällt das überschüssige Blei mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure, filtriert den Bleisulfatniederschlag ab, wäscht ihn aus und bringt das Filtrat auf 250 *ccm*. In der Betriebspraxis kann man diese Reinigung mit basischem Bleiacetat und auch die vorhergehende mit Silbercarbonat ohne merklichen Einfluß auf die Analysenresultate fortlassen. Ohne zu reinigen verdünnt man die Glycerinlösung auf 250 *ccm*. Da in der Betriebspraxis nur eine schnell ausführbare Glycerinbestimmungsmethode in Frage kommt, führen wir die Bestimmungen nach der Methode von F. Bordas und S. de Raczkowski[1]) aus: 5 *ccm* der Glycerinlösung werden in ein weites Reagensglas gebracht, mit 2 *ccm* konz. Schwefelsäure versetzt, auf einer kleinen Flamme zum Sieden erhitzt und siedend heiß mit einer Kaliumbichromatlösung (48 *g* $K_2Cr_2O_7$ *l*: 1 *ccm* = 0,005 *g* Glycerin) tropfenweise, unter energischem Umrühren nach jedem Zusatz aus einer Mikrobürette titriert bis zum Übergang der grünblauen Färbung der Flüssigkeit in Grünlichgelb, was nach einiger Übung leicht erfaßt wird.

Beispiel: Angewendet: 9,7825 *g* Linoxyn. Nach der Verseifung erhalten: 250 *ccm* Glycerinlösung. 5 *ccm* der Lösung verbrauchten 3,6 *ccm* Kaliumbichromatlösung. Da 1 *ccm* dieser letzteren 0,005 *g* Glycerin entsprechen, so ergibt sich der Gehalt des Linoxyns an Glycerin nach folgendem Ansatz:

$$\frac{3{,}6 \times 0{,}005 \times 250 \times 100}{5 \times 9{,}7825} = 9{,}2\%$$

Die Einwage von Zement betrug 10,5633 *g*. Erhalten 250 *ccm* Glycerinlösung. 5 *ccm* des letzteren verbrauchten 3 *ccm* $K_2Cr_2O_7$-Lösung. Folglich ist der Glyceringehalt $= \frac{3 \times 0{,}005 \times 250 \times 100}{5 \times 10{,}5633} = 7{,}1\%$ und der Linoxyngehalt $= \frac{7{,}1 \times 100}{9{,}2} = 77{,}1\%$.

Analytische Belege.

Zur Prüfung der Methode wurde der Glyceringehalt in technischem Linoxyn und in dem aus ihm dargestellten Linoleumzement (beide waren Betriebsprodukte) bestimmt: sodann wurde der Linoxyngehalt des letzteren berechnet und mit den Angaben der Betriebsvorschrift verglichen. Um weiter den Einfluß des Albertols auf die analytischen Resultate des Glyceringehaltes zu studieren, wurden im Laboratorium Schmelzprodukte aus technischem Linoxyn mit Kolophonium und mit absichtlich großen Albertolzusätzen hergestellt; der Linoxyngehalt wurde sodann aus der Glycerinbestimmung errechnet und mit den

[1]) Compt. rend. **123**, 1071 (1896); vergl. diese Ztschrft. **38**, 258 (1899).

Linoxyneinwagen der Schmelzen verglichen. Die erzielten Resultate sind in den folgenden beiden Tabellen wiedergegeben.

Tabelle I.

Die verseiften Lösungen des Linoxyns und des Linoleumzementes werden nach der Isolierung der Fettsäuren keiner Reinigung mit basischem Bleiacetat unterworfen.

Analyse des Linoxyns			Analyse des Zementes				
Einwage	Verbraucht $K_2Cr_2O_7$-Lösung auf 5 *ccm* Glycerinlösung	Gefunden Glycerin	Einwage	Verbraucht $K_2Cr_2O_7$-Lösung	Gefunden Glycerin	Berechnet Linoxyn	Angabe der Betriebsvorschrift
g	*ccm*	%	*g*	*ccm*	%	%	
9.7825	3.6	9.2	10.5633	3.0	7.1	77.1	76.4 % Linoxyn
8.2446	3.1	9.4	9.3890	2.7	7.2	76.6	15.2 % Kolophonium
8.4210	3.2	9.5	9.7222	2.8	7.2	75.8	8.4 % Albertol
8,9234	3,5	9,8	10,8570	2,8	7,6	77,5	

Die maximale Differenz zwischen den gefundenen Linoxynwerten und der Angabe der Vorschrift beträgt, wie aus der Tabelle zu ersehen ist, 77.5 — 76.4 = 1.1%. Da die Komponenten des Zementes — insgesamt 100 *kg* auf der Betriebswaage gewogen wurden, ist diese Differenz zulässig. Zur Betriebskontrolle empfehlen wir den Gehalt des technischen Linoxyns an Glycerin im Mittel mit 9,4% festzusetzen und auf der Grundlage dieses Wertes den Linoxyngehalt des Linoleumzementes zu ermitteln.

Zu den weiteren Versuchen diente eine Probe eines Betriebslinoxyns, dessen Glycerinlösung mit basischem Bleiacetat gereinigt wurde. Analyse: Einwage 9,795 *g*. Gesamtvolumen der Glycerinlösung 250 *ccm*. 5 *ccm* des letzteren verbrauchten 3,3 *ccm* $K_2Cr_2O_7$-Lösung. Gefunden Glycerin: 8,5%. Mit diesem Linoxyn wurden im Laboratorium bei 145—150° vier Schmelzen von folgender Zusammensetzung bereitet:

1. Linoxyn 49,8%, Kolophonium 34,2%, Albertol 16,0%,
2. „ 58,2%, „ 17,7%, „ 32,1%,
3. „ 62,0%, „ 11,7%, „ 26,3%,
4. „ 70,0%, „ 16,7%, „ 13,3%.

Die Analyse dieser Schmelzen, deren Glycerinlösungen ebenfalls mit basischem Bleiacetat gereinigt wurden, ergab die in der folgenden Tabelle mitgeteilten Werte.

Wie aus der Tabelle II (S. 197) zu ersehen ist, besteht keine Beziehung zwischen den Analysenergebnissen und dem Albertolgehalt der Linoxynschmelzen.

Tabelle II.

Linoxyn-Schmelze	Einwage der Schmelze	Verbraucht $K_2Cr_2O_7$-Lösung auf 5 ccm Glycerin-Lösung	Gefunden Glycerin	Berechnet Linoxyn aus dem Glycerin-gehalt	Angewendet Linoxyn	Differenz	Albertol-gehalt der Schmelzen
	g	*ccm*	%	%	%	%	%
1	9,9093	1,7	4,2	49,4	49,8	−0,4	16,0
2	8,8235	1,8	5,1	60.0	58,2	+1,8	32,1
3	7,6920	1,6	5,2	61,1	62,0	−0,9	26,3
4	8,3056	2,0	6,02	70,8	70,0	+0,8	13,3

Zusammenfassung.

Auf Grund der quantitativen Bestimmung des Glycerins im Linoxyn ist eine Methode ausgearbeitet worden, um den Gehalt des letzteren im Linoleumzement zu ermitteln. Es wird empfohlen, den mittleren Glyceringehalt des technischen Linoxyns zu diesem Zwecke zu 9,4% restzusetzen.

Die Prüfung von Gegenständen auf Galalith oder Horn.

Von

Al. St. Cocoşinschi.

[Eingegangen am 10. September 1936.]

Die Untersuchung von Gegenständen auf Galalith wird zumeist in der Weise ausgeführt, daß mit fuchsinschwefliger Säure oder anderen entsprechenden Reagenzien auf Aldehyd geprüft wird. Diese Reaktion ist in unserem Fall aber nicht entscheidend, da gewöhnlich auch Hornmehl und keratinhaltige Gegenstände eine wenn auch schwache, so doch positive Reaktion mit demselben Reagens geben.

Besseren Aufschluß über die Natur des zu untersuchenden Gegenstandes kann folgende Vorprobe geben. Man kocht eine Messerspitze voll von der möglichst gut zerkleinerten Substanz 10 Minuten mit 5 *ccm* n-Schwefelsäure und 50 *ccm* Wasser. War der Gegenstand aus Galalith, so zeigt die Flüssigkeit nach dieser Behandlung einen angenehmen, säuerlichen, käseähnlichen Geruch, während keratinhaltige Gegenstände einen widerlichen Horngeruch verbreiten.

Das Anbrennen an offener Flamme verursacht sowohl bei Galalith als auch bei keratinhaltigen Gegenständen das Auftreten des gleichen brenzlichen Geruches. Somit ist diese Vorprobe in unserem Fall nur insoweit maßgebend, als sie anzeigt, daß es sich nur um einen keratinhaltigen Gegenstand oder einen solchen aus Galalith handeln kann.

Eine eindeutige und schnelle Lösung der gestellten Frage fand ich auf Grund der Tatsache, daß keratinhaltige Gegenstände im Vergleich zu Galalith eine viel kleinere Menge Kaliumpermanganat zur Oxydation benötigen, wie sich aus der folgenden Tabelle ersehen läßt. Dabei wurde eine bestimmte Menge des möglichst gut zerkleinerten Gegenstandes kurze Zeit mit schwefelsäurehaltigem Wasser aufgekocht; dann wurde heiß durch ein trockenes Filter filtriert, das Filter einmal mit kaltem Wasser gewaschen und die Lösung sofort mit einer 0.1 n-Permanganatlösung titriert.

Menge und Art der Substanz	Wasser *ccm*	2n-Schwefelsäure *ccm*	Dauer des Kochens Min.	Verbrauchte *ccm* 0.1 n-$KMnO_4$-Lösung *ccm*
0,5 g Hornmehl	50	5	1	1,9
0,5 g „				1,6
0,5 g „				1,9
0,5 g Hornknopf			5	2,6
0,5 g „				2,55
0,5 g ungefärbter Galalith	50	5	1	6,6
0,5 g „ „			1	6,6
0,5 g „ „			1	6,0
0,5 g „ „			5	8,5
0,5 g „ „			5	10,0
0,5 g brauner Galalith ..			1	7,1
0,5 g „ „ ..			1	6,3
0,5 g heller Galalithknopf			1	15
0,5 g schwarzer Galalithknopf.....			1	20

Bei Gegenständen aus Galalith konnte am Filtrat folgendes beobachtet werden:

1. Das Filtrat schäumt, wird milchig trüb beim Titrieren.

2. Nach dem Titrieren schwimmen in der Flüssigkeit Teilchen von koaguliertem Eiweiß.

3. Während des Titrierens weist das Filtrat einen angenehmen esterartigen Geruch auf.

Aus der Versuchsreihe ist zu ersehen, daß keratinhaltige Gegenstände Filtrate liefern, die zur vollständigen Oxydation höchstens 3 *ccm* 0.1 n-Permanganatlösung benötigen, während Galalith unter den gleichen Bedingungen eindeutig mehr als 6 *ccm* bis zu 20 *ccm* derselben Lösung

erfordert. Das Verhalten des Filtrats (Schäumen, Trübung, Auftreten von koaguliertem Eiweiß, esterartiger Geruch) gibt ebenfalls klare Hinweise auf das Wesen des untersuchten Gegenstandes.

Auf Grund dieser Tatsachen ergibt sich folgende Arbeitsweise, wenn beim Anbrennen des zu untersuchenden Gegenstandes brenzlicher Geruch auftritt. 0,5 *g* des fein zerkleinerten Gegenstandes werden mit 50 *ccm* Wasser und 5 *ccm* 2 n-Schwefelsäure 1 Minute lang aufgekocht; dann wird durch ein trockenes Filter filtriert, einmal mit kaltem Wasser nachgewaschen und sofort mit 0,1 n-Permanganatlösung bis zum Auftreten andauernder Rosafärbung titriert. Liegt die verbrauchte Menge Permanganatlösung unter 3 *ccm*, so besteht der Gegenstand aus einer keratinhaltigen Substanz, verbraucht man 6 *ccm* und mehr, so ist auf Galalith zu schließen, wobei auch das Verhalten des Filtrats, wie oben näher geschildert, wertvolle Hinweise gestattet.

Diese Untersuchung läßt sich in 5 Minuten ausführen.

Cernăuți, Institut für anorganische Chemie der Universität.

Über die Verwendung des Raman-Effektes in der analytischen Chemie[1]).

Nachtrag

Von

Josef Goubeau.

[Eingegangen am 6. Oktober 1936.]

Auf besonderen Wunsch teile ich mit, daß ich die Reinigungsmethode für technische Analysensubstanzen durch gleichzeitige Behandlung mit aktiver Kohle und bei 160° getrocknetem Gips[2]) einem Vorschlag von Herrn Dr. Wurzschmitt, dem Leiter des Untersuchungslaboratoriums der I. G. Farbenindustrie A. G. Ludwigshafen, verdanke, der sie bei den mir übersandten technischen Benzolproben, für die ich Freiheit von Wasser und fluorescierenden Bestandteilen gefordert hatte, anwendete. Weiterhin bemerke ich, daß ich ihm die Kenntnis der englischen Destillationsmethode[3]) sowie deren Kritik verdanke.

---

[1]) Diese Ztschrft. **105**, 161 (1936). – [2]) a. a. O. S. 180. – [3]) a. a. O. S. 178, Anm. 3).

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von
R. Fresenius. H. Brückner. W. Dehio.

Literatur. Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen. 5. Auflage. Dritter Ergänzungsband, III. Teil. 2224 Seiten. Herausgegeben von W. A. Roth und K. Scheel. Verlag von Julius Springer, Berlin 1936. Preis geb. RM 188.—.

Der vorliegende dritte Teil, der den dritten Ergänzungsband des Landolt-Börnstein zum Abschluß bringt, ist dem zweiten Teil[1]) erstaunlich rasch gefolgt. Es werden Tabellen gebracht zu den Abschnitten: Elektrizität, Elektrochemie, Magnetismus, Thermometrie und Joule-Thomson-Effekt, Wärmeausdehnung, Spezifische Wärme, Wärmeleitfähigkeit, Sättigungs- und Reaktionsdrucke, Reaktionsgeschwindigkeiten, Molekulargewichtsbestimmungen, Thermochemie, Akustik. Das fast unübersehbare Zahlenmaterial, das die Veröffentlichungen der letzten fünf Jahre gebracht haben, liegt jetzt in den drei Teilen des dritten Ergänzungsbandes systematisch geordnet vor. Der dritte Teil bringt auch die für die Benutzung des Werkes unentbehrlichen, sorgfältig bearbeiteten Register für sämtliche 8 Bände der 5. Auflage, ein alphabetisches Sachverzeichnis und ein Sonderverzeichnis für besonders wichtige Stoffe, das man in erster Linie gebrauchen soll. Ist der gewünschte Stoff dort nicht besonders aufgeführt, so sucht man eine analoge Substanz und findet hier auch die Angaben für den gesuchten Stoff.

Der Landolt-Börnstein entspricht jetzt wieder ganz dem gegenwärtigen Stand unserer Wissenschaft.

Den Herausgebern gebührt hohe Anerkennung für ihre gewaltige Leistung und der Dank der vielen Wissenschaftler und Techniker, die das Werk benutzen, das seit langem zu ihrem unentbehrlichen Rüstzeug gehört.

K. Fajans und J. Wüst, Physikalisch-chemisches Praktikum. 2. Auflage. 230 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1935. Preis geb. RM 10.80.

Das physikalisch-chemische Praktikum von Fajans-Wüst ist aus dem Unterricht heraus entstanden. Es war ursprünglich für die Studierenden an den Universitäten München, Würzburg und Erlangen und an der Technischen Hochschule Karlsruhe bestimmt und soll die experimentelle Durchführung der verschiedenen Aufgaben im Praktikum erleichtern und auch die entsprechenden theoretischen Kenntnisse vermitteln. Wir finden daher bei jedem Versuch eine genaue Beschreibung der Apparatur und ihrer Handhabung und Hinweise auf mögliche Fehlerquellen, auf gewöhnlich auftretende Schwierigkeiten

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **104**, 199 (1936).

und auf die Mittel zu ihrer Beseitigung. Besonders wertvoll sind die theoretischen Hinweise. Sie sollen ein Lehrbuch nicht ersetzen, sondern ergänzen und zu ernsthaftem Studium des betreffenden Teilgebietes anregen. Die jetzt vorliegende 2. Auflage, die nach wenigen Jahren erforderlich war, ist sorgfältig durchgesehen und in mancher Hinsicht auch erweitert worden. Die allgemeine Einleitung kann nicht oft genug von den Studierenden gelesen werden. Von dem reichen Inhalt seien genannt die Molekulargewichtsbestimmungen in Lösungen, Dampfdruck und Destillation von Flüssigkeitsgemischen, Oberflächenspannung von Flüssigkeiten, Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln, Adsorption aus Lösungen, Bestimmung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration mit Hilfe von Indikatoren, calorimetrische Messungen, Metallographie, kinetische Messungen, optische Messungen, elektrische Messungen mannigfachster Art. Das Buch, das inzwischen an vielen anderen Hochschulen Eingang gefunden hat, entspricht einem Bedürfnis und wird auch von manchem in der Praxis stehenden Chemiker gern herangezogen werden, wenn er sich über ein bestimmtes Gebiet rasch orientieren will. R. Fresenius.

Apparate. Über Laboratoriumsgeräte verschiedener Art hat kürzlich P. Walter[1]) berichtet. Zur Dichtebestimmung fester Stoffe wird eine Probe in einen Korb eingelegt, den man in dem Bestimmungsgerät in Wasser oder Alkohol eintaucht. Die eintretende Gewichtszunahme bewirkt über einen Hebelmechanismus mit Gegengewichten die Betätigung eines Zeigers. Dieser gibt auf einer Skala, die sich auf einem Schwimmer über der Flüssigkeit befindet und somit durch die Volumenverdrängung verschoben wird, direkt die Dichte des Körpers an. Bei einem Gerät zur selbständigen Gasanalyse wird das Gas nacheinander durch verschiedene Cylinder geleitet und in diesen mit entsprechenden Absorptionsflüssigkeiten gewaschen. Die Konzentration der einzelnen Gase wird durch Messung der Leitfähigkeitsänderung der Absorptionsflüssigkeiten festgestellt. Schließlich werden noch zwei Geräte zur Bestimmung der Porosität fester und halbfester Stoffe beschrieben.

Für die fraktionierte Laboratoriumsdestillation von Gemischen hat J. H. Brunn[2]) einen Rückflußregler ausgebildet, der die Menge des Destillates und des in die Rückflußkolonne zurückfließenden Kondensats in jedem beliebigen Verhältnis zu ändern ermöglicht. Konstruktionseinzelheiten des Geräts sind aus Abb. 32 (S. 202) ersichtlich. Die aus der Kolonne aufsteigenden Dämpfe werden im Rückflußkühler 1 verdichtet und durch eine senkrechte Capillare in die Trennkammer 2 geleitet, um nichtkondensierte Dämpfe zurückzuhalten. Mit Hilfe eines beweglichen metallischen Cylinders 3 kann das Verhältnis von Destillat und Rückfluß durch die Mikrometerschraube 4 beliebig eingestellt und verändert werden. Bei exakten Destillationen muß man ferner darauf

[1]) Bull. Soc. Encour. Ind. nat. **133**, 31 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 473 (1934). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 359 (1935).

achten, daß die Temperatur der Kondensate in den Capillaren 5 und 6 gleich ist, da hiervon die Viscosität, der Durchfluß, die hydrostatischen Höhen H_r und H_d sowie das Rückflußverhältnis H_r/H_d mit abhängig sind. Zweckmäßig werden die Capillaren daher von einem Temperierbad 7 umgeben. Der Durchmesser sowie die Längen der Capillaren 5 und 6 werden bestimmt von der Art und Menge des durchfließenden Kondensats. Für leichtsiedende Kohlenwasserstoffe haben sich die Maße 0,9, bezw. 100 *mm* als zweckmäßig erwiesen. Als besonderer Vorteil des Geräts wird hervorgehoben, daß das Rückflußverhältnis während

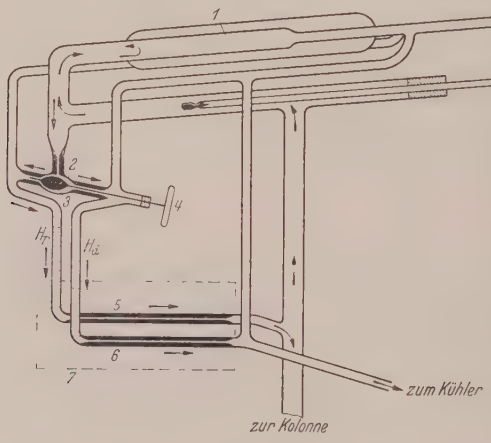


Abb. 32.

der Destillation beliebig verändert werden kann und somit in weiten Grenzen sowohl von der Destillationsgeschwindigkeit als auch von der Verdampfungswärme, dem Molekulargewicht, der Zusammensetzung, der Dichte der Dämpfe usf. nicht beeinflußt wird.

Die Anwendung eines modifizierten Liebig-Kühlers hat H. Schanz[1]) empfohlen. Bei diesem wird das Kühlrohr zwischen dem Einsatzstück (Tulpe) und dem Kühlmantel zweimal je etwa 10—15 *cm* voneinander entfernt rechtwinklig geknickt, wodurch das Kühleransatzrohr gegen den Kühlmantel parallel versetzt erscheint. Die Vorteile dieser Abänderung sind folgende: Verlängerung des Kühlrohres bei gleicher Gesamtlänge des Kühlers, Erzeugung einer wirbelnden Bewegung der Dämpfe und Erzielung einer Prallwirkung für Flüssigkeitsnebel an den Knickstellen.

Für die Extraktion flüssiger Systeme hat W. F. Bruce[2]) die Anwendung eines Extraktionsgeräts folgender Art vorgeschlagen. Die zu extrahierende Lösung wird in ein mit der Mündung nach unten schwach geneigtes Reagensglas eingefüllt, an dessen Boden sich ein als

[1]) Chem. Ztg. **59**, 458 (1935). — [2]) Science **79**, 253 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 473 (1934).

Überlauf zum Siedegefäß dienendes engeres Rohr befindet. Das den Rückflußkühler verlassende Kondensat fließt durch ein parallel zu dem Reagensrohr angeordnetes Glasrohr nach dessen Mündung. Bei Extraktionen, bei denen das Lösungsmittel spezifisch schwerer ist, geht man in umgekehrter Richtung vor. Das Gerät hat vor allem Anwendung für die Extraktion von Bernstein- und Citronensäure gefunden.

Ein neues Absorptionsgerät nach W. Bach[1]) zum Aufsetzen auf Glasflaschen, deren Inhalt vor der Einwirkung von Luftfeuchtigkeit geschützt werden soll, stellt Abb. 33 dar. Es besteht aus einem sich bei a verjüngenden Rohr A, in das das Trockenmittel eingefüllt wird und das in die obere Öffnung des Behälters B eingeschliffen ist. In diesen mündet am unteren Ende ein Rohr b ein, das sich an die Innenwand von B anschmiegt und mit einer nach der Außenseite zugekehrten schrägen Öffnung in etwa dreiviertel Höhe endet. Das in A infolge von Wasseraufnahme sich verflüssigende Chlorcalcium wird in B gesammelt. Wenn gleichzeitig die Lösung der Flasche vor Kohlensäure geschützt werden soll, wird auf A ein B gleichendes Gefäß aufgesetzt, das mit Kalilauge gefüllt ist.

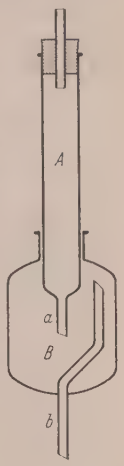


Abb. 33.

Ein neues Gerät zur Schmelzpunktsbestimmung nach K. Suzuki[2]) besteht aus einem Cylinder aus Messing, der sich in einem Luftbad befindet und mit zwei schmalen Fenstern versehen ist. In diesen Cylinder werden zwei ineinandergesteckte Glasrohre eingeführt, von denen das innere die Schmelzpunktscapillare und das Thermometer enthält. Das eine der beiden Fenster dient zur Beleuchtung, das andere zur Beobachtung.

Ein Gerät zur Herstellung größerer Mengen Schwefelwasserstoff nach F. E. Raurich-Sas[3]) beruht auf dem Küsterschen Prinzip. Es besteht aus drei Flaschen von je etwa 8 *l* Inhalt, von denen die eine mit etwa 15 *g* geschmolzenem Eisensulfid beschickt wird. Die Gasentwicklung erfolgt in der üblichen Weise mit verdünnter Salzsäure, die Gasspeicherung über ein Verbindungsrohr aus Blei in einem mit Mineralöl abgedeckten Gasometer.

Eine Neigungswaage mit lichtelektrischer Ablesevorrichtung stammt von E. Busse und P. Görlich[4]). Bei dieser wird auch bei genau arbeitenden empfindlichen Meßwerken eine Fernablesung, bezw. eine ziffernmäßige Festlegung des Meßergebnisses ermöglicht, ohne daß durch zusätzliche Belastungen die Genauigkeit des Meßwerkes verringert würde. Einzelheiten über den Bau des Gerätes sind aus Abb. 34 (S. 204) zu ersehen. Auf der Achse des Zeigers a ist ein Spiegel b_1 mit einem Neigungswinkel von 45° angeordnet, c stellt eine Beleuchtungs-

[1]) Chem. Ztg. **58**, 701 (1934). — [2]) Scie. Pap. Inst. physic. chem. Res. **26**, Nr. 560/65; Bull. Inst. physic. chem. Res. (Abstr.) Tokyo **14**, 14 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 404 (1935). — [3]) An. Soc. Espaň. Fis. Quim. **32**, 1007 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 1583 (1935). — [4]) Ztschrft. Ver. Deutsch. Ing. **78**, 1386 (1934); durch Chem. Fabrik **8**, 370 (1935).

einrichtung dar, die von dem Motor d in einer zur Zeigerachse senkrechten Ebene um den Spiegelmittelpunkt gedreht wird. Wenn sie bei ihrer Drehung in die Stellung gelangt ist, die dem Verstellwinkel des Zeigers a entspricht, wird von dem Spiegel b_1 das von c ausgesandte Licht über einen zweiten Spiegel b_2 auf die lichtelektrische Zelle f geworfen, die über das Relais g den Motor d durch Öffnen des Rohrkontaktes h anhält. Der Meßwert kann daraufhin an dem Zählwerk e abgelesen oder von diesem registriert werden. Der Anzeigefehler wurde zu nur $0{,}8^0/_{00}$ des Endausschlages ermittelt, er liegt somit innerhalb der durch gesetzliche Bestimmungen festgelegten Fehlergrenze.

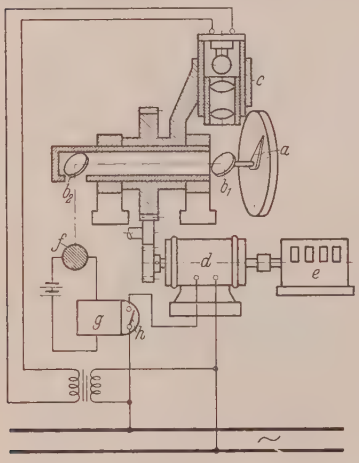


Abb. 34.

Den Bau einer einfachen und transportablen Kugelmühle hat A. H. Furnstal[1]) angegeben. Diese besteht aus zwei auf einer Grundplatte angeordneten, miteinander verbundenen Wellen, die mittels eines Elektromotors in der üblichen Weise angetrieben werden. Darauf wird der Mahlcylinder, der die Kugeln und das Mahlgut enthält, aufgesetzt und in drehende Bewegung gebracht. Das Gerät kann mit nur geringen Unkosten in jedem Laboratorium hergestellt werden.

Der Voith-Stauber-Kompressor[2]), der in einer einzigen Stufe bis auf etwa 8 atü verdichtet, ermöglicht die Herstellung einer kalten, trockenen völlig staub- und ölfreien Druckluft[3]). Er besteht aus einer Drehkolbenmaschine mit Hilfsflüssigkeit, bei der in einem rasch umlaufenden Zellenrad, das innerhalb eines cylindrischen Gehäuses exzentrisch gelagert ist, die Wasserfüllungen der einzelnen Zellen Flüssigkeitskolben bilden, die bei jedem Umlauf einen Doppelhub ausführen. Die Schmierung erfolgt durch die Arbeitsflüssigkeit selbst. Der Kompressor kann an jeden schnellaufenden Elektromotor unmittelbar angekuppelt werden, sein Kraftverbrauch beträgt für 7 atü Verdichtungsenddruck und eine Leistung von 150 *cbm*/Stde. bei einem Druck am Windkessel von 3 atü 5,5 PS je *cbm* minütlicher Förderung und bei einem Windkesseldruck von 7 atü 9,0 PS.

Über einen Manostat für das Konstanthalten von Drucken zwischen 0 und 850 *mm* Hg hat kürzlich G. B. Bachman[4]) berichtet. Das Prinzip des Apparats beruht darauf, daß die Höhe des Quecksilbers in

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 342 (1935). — [2]) Chem. Fabrik **8**, 369 (1935). — [3]) Hersteller: Maschinenfabriken J. M. Voith, Heidenheim (Brenz) und St. Pölten, N.-Ö. — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 201 (1935).

den Manometerschenkeln beliebig verändert werden kann und die beiden eingeschmolzenen Platinkontakte somit für jeden Druck verwendet werden können.

Die Verwendung eines weiten Blechcylinders zur Umkleidung eines Bunsenbrenners beim Erhitzen von Glaskolben hat J. Hudig[1]) vorgeschlagen. Gegenüber der freien Bunsenflamme soll hierbei eine Gasersparnis von 50—70% erzielt werden.

H. Brückner.

Über thermoelektrische Pyrometer in der Laboratoriumspraxis veröffentlicht A. S. Basilewitsch[2]) eine Arbeit, in der er vorschlägt, die teuren Edelmetalle, z. B. Platin, durch billigere zu ersetzen.

W. Dehio.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

1. Elementaranalyse.

Von

Lina Keil.

Elementaranalyse. Die Mikrobestimmung des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs in organischen Stoffen haben J. B. Niederl und R. T. Roth[3]) mit der in der Abb. 35 wiedergegebenen Apparatur

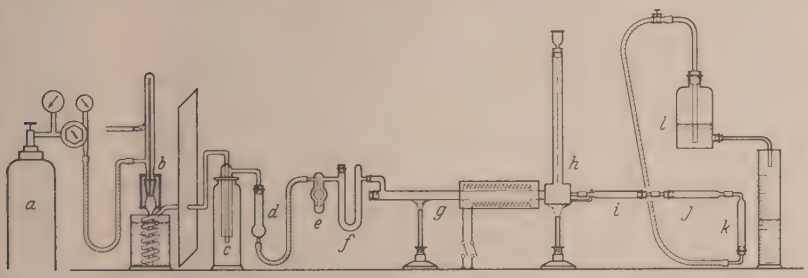


Abb. 35.

ausgeführt. Zur Beseitigung etwa vorhandener Verunreinigungen im Sauerstoffstrom wird zwischen Blasenzähler e und Bombe a ein schon von F. Böck und K. Beaucourt[4]) empfohlener Vorerhitzer b geschaltet. Er besteht aus zwei Quarzröhren, von denen die äußere (10 *cm* lang und 1 *cm* breit) mit grobem Kupferoxyd oder mit Platinasbest gefüllt ist. Die innere Röhre ist 3 *mm* weit, oben offen und an dem unteren Ende mit der äußeren Röhre verschmolzen. Mit Hilfe eines Bunsenbrenners werden die im Sauerstoffstrom enthaltenen organischen Stoffe im Vorerhitzer verbrannt. Ein von F. Pregl vorgeschlagener Druckregulator (c) schließt sich an b

[1]) Chem. Weekbl. **31**, 321 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 640 (1934). — [2]) Betriebslaboratorium (russ.) **4**, 684 (1935). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 272 (1934). — [4]) Mikrochemie **6**, 133 (1928); vergl. diese Ztschrft. **89**, 59 (1932).

an und ein an c angeschmolzenes rechtwinklig gebogenes Ansatzrohr verbindet mit einem mit Ascarit gefüllten Absorptionsrohr d zur Entfernung der Feuchtigkeit. Verwendung von passenden Glasverbindungen an dem Röhrchen f und an dem Verbrennungsrohr g (50 *cm* lang) hat sich als sehr vorteilhaft erwiesen. Aus der Heizgranate h ragt ein Kupferstab, der das Ansatzrohr des Absorptionsrohrs i erhitzt. Da ein gleichmäßiges Erhitzen der Bleisuperoxydschicht erforderlich ist, verwenden Niederl und Roth eine von A. Verdino[1]) empfohlene Heizgranate, die sie mit p-Cymol, einer konstant siedenden Flüssigkeit, beschicken. Das Röhrchen i ist mit einer groben und feinen Schicht Anhydron gefüllt und das Röhrchen j zur Absorption der Kohlensäure mit Anhydron und Ascarit. Als Abschluß der Verbrennungsapparatur dient die Boyle-Mariottesche Flasche l. Ist die Verbrennung beendet, so läßt man die Absorptionsröhrchen unter Durchleiten eines gereinigten Luftstroms erkalten. Was die Verbesserungen der Apparatur nach Pregl anbelangt, so sei auf den ausführlichen und übersichtlichen Bericht über Mikroelementaranalyse[2]) verwiesen.

Eine katalytische Methode zur Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Substanzen ist von A. Contardi und C. Ferri[3]) ausgearbeitet worden. Bei dem Verfahren von H. ter Meulen und J. Heslinga ist nach der Modifikation von L. Orthner und L. Reichel[4]) ein Wechsel des Katalysators erforderlich. Dies kann in der hier beschriebenen Weise umgangen werden. Das Verbrennungsrohr (45 *cm* lang) wird ungefähr 6—7 *cm* vom Ende entfernt mit einer Schicht PbO_2 (7—8 *cm*) zwischen Asbeststopfen beschickt. Hieran schließen sich die MnO_2-Schicht (16—17 *cm*) und der Raum für das Platinschiffchen (3 *cm*). Für die Bestimmung organischer Säuren verwendet man ein Nickelschiffchen und Bleichromat. Bei der Analyse Hg-haltiger Substanzen bringt man in den hinteren, leeren Teil des Rohres eine Spirale von dünnem Ag-Blech (3—4 *cm*). Die erforderliche Temperatur beträgt 390—400°, die der PbO_2-Schicht dagegen 160°. Auf diese Weise kann die PbO_2-Schicht unter der Zersetzungstemperatur gehalten werden. Die bei der Verbrennung gebildete Kohlensäure wird mit 50%iger Kalilauge absorbiert.

R. Roger und W. B. Mackay[5]) berichten über eine einfache Halbmikromethode zur Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Verbindungen. Sie verwenden, wie aus Abb. 36 (S. 207) ersichtlich ist, eine an dem einen Ende ausgezogene Verbrennungsröhre aus Pyrexglas (Länge 60 *cm*, innerer Durchmesser 1,4 *cm*). Der eng ausgezogene Teil der Röhre, der 5 *cm* lang ist und einen Durchmesser von 0,4 *cm* hat, wird mit etwas Goochtiegelasbest gefüllt. In 1 Minute sollen 12 *ccm* Gas bei einem Druck von 50—70 *mm* die

[1]) Mikrochemie **9**, 123 (1931); vergl. diese Ztschrft. **89**, 67 (1932). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **89**, 57 (1932). — [3]) Atti R. Accad. Sci. Torino **68**, 181 (1932/33); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 2165 (1934). — [4]) Organisch-chemisches Praktikum (1929). — [5]) Journ. Soc. Chem. Ind. **54**, 46 T (1935).

heiße und gefüllte Röhre passieren. Die in der Abb. 37 wiedergegebene Form der Absorptionsrohre hat sich bei den Analysen gut bewährt. Die Beschickung des Verbrennungsrohrs bei der Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthaltenden Verbindungen ergibt sich aus der in der Abbildung ersichtlichen Anordnung der Füllung der Röhre. Bei Stickstoff und Schwefel enthaltenden Substanzen besteht die Rohrfüllung aus einer Schicht von Kupferoxyd und Bleichromat, bei Halogen und Schwefel enthaltenden Verbindungen wird außerdem noch eine Silberspirale verwendet.

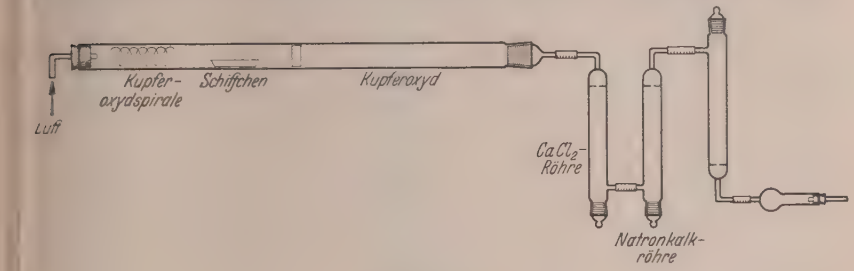


Abb. 36.

Eine Analyse mit einer Einwage von etwa 15 *mg* Substanz dauert ungefähr 30 Minuten. Die mitgeteilten Analysenwerte einiger nach diesem Verfahren untersuchter Substanzen (Benzoesäure, Naphthalin und dergl.) stimmen gut mit den theoretischen überein.

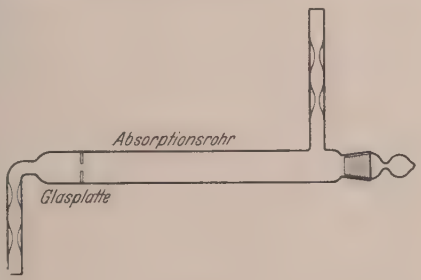


Abb. 37.

Für die Halbmikrobestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff nach ter Meulen-Heslinga haben St. D. Wilson und L.-H. Sun[1]) Abänderungen vorgeschlagen. Sie verwenden bei N-haltigen Verbindungen auf Asbestpapier niedergeschlagenes Bleidioxyd und eine mit siedendem Cymol beschickte Hohlgranate. Schwefelhaltige Substanzen erfordern eine kurze $PbCrO_4$-Schicht zwischen der MnO_2- und PbO_2-Schicht. Mit Silber überzogenes und mit MnO_2 gemischtes Kupferoxyd dient zum Zurückhalten der Halogene. Eine vereinfachte Apparatur ist in der Originalarbeit beschrieben.

Zur schnellen Bestimmung von Sauerstoff in organischen Verbindungen liegt eine Arbeit von W. W. Russell und J. W. Fulton[2]) vor. Hiernach wird die Substanz langsam und vorsichtig in einem

[1]) Journ. Chim. Chem. Soc. **2**, 129 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 3014 (1934). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 384 (1933).

Wasserstoffstrom verdampft; die Oxyde des Kohlenstoffs werden mit Hilfe eines Crackmittels in Methan und Wasser übergeführt. Schnelles Erhitzen ist zu vermeiden, da infolge von Sublimation und unvollständiger Methanbildung die Resultate zu niedrig ausfallen. Die bei der Verbrennung gebildete Kohlensäure und das Wasser ergeben sich aus der Gewichtszunahme der Absorptionsröhrchen. Als Crackmittel verwendet man am besten granulierten Quarz, der mit Ammoniumchlorid und 10%iger $PtCl_4$-Lösung angefeuchtet und zur Zerstörung der überschüssigen Ammoniumsalze geglüht wird. Der mit Thoriumoxyd getränkte Nickelkatalysator erweist sich für dieses Verfahren als sehr brauchbar. Zu seiner Herstellung schmelzt man reines Nickelnitrat in seinem Krystallwasser und glüht nach Zusatz von Thoriumoxyd zu einem feinen grauen Pulver. Das erhaltene Oxydgemisch wird bei 350° und dann bei 400° im Wasserstoffstrom reduziert. In das etwa 1 *m* lange und 1 *cm* breite Verbrennungsrohr bringt man zur Beschickung an das Ende etwas Glaswolle, an die sich der Katalysator (5—10 *g*) und eine mit Löchern versehene Platinscheibe anschließen. Die Röhre wird ungefähr bis zu $^2/_3$ ihres Inhalts mit dem platinierten Quarz gefüllt, der während der Verbrennung auf Rotglut erhitzt wird. Gute Werte werden z. B. bei der Analyse von Oxalsäure, Dextrose, β-Naphthol u. a. erhalten.

In einer sehr ausführlichen Arbeit beschreibt W. R. Kirner[1]) eine Methode zur direkten gleichzeitigen Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in organischen Substanzen auch in Gegenwart von Halogen. Zur Anwendung kommt eine besonders für diese Untersuchungen konstruierte Apparatur, die eine Modifikation der Apparatur von Pregl darstellt und in Abb. 38 (S. 209) wiedergegeben ist. Als Füllmaterial für die Absorptionsröhrchen des Wassers wird das schon von M. Böetius empfohlene, auf Bimsstein niedergeschlagene Phosphorpentoxyd verwendet. Die Röhrchen zur Absorption der Kohlensäure werden mit Ascarit beschickt. Aus der Gewichtszunahme dieser Röhrchen wird der Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff berechnet. Die Bestimmung des Sauerstoffs erfolgt auf gasvolumetrischem Weg. Kirner führt nun die Verbrennung in der Weise aus, daß er zuerst das Volumen der mit Sauerstoff gefüllten Apparatur ermittelt und dann den während der Analyse verbrauchten Sauerstoff bestimmt. Die Bestimmung des verbrauchten Sauerstoffs erfordert ein Arbeiten unter Beobachtung von Druck und Temperatur vor und nach der Verbrennung. Eine in der Originalarbeit angegebene Vorrichtung entspricht diesen Anforderungen. Der einem Gasometer entnommene Sauerstoff wird zuerst in den Preglschen Druckregler A und dann in den Reiniger B geleitet, in dem durch Passieren über erhitztem Platinasbest die Verunreinigungen oxydiert werden. An B schließt sich das U-Rohr C an, dessen Schenkel mit Ascarit und mit auf Bimsstein niedergeschlagenem Phosphorpentoxyd gefüllt sind. Mit Hilfe eines Strömungsmessers D wird die in der Minute durchströmende Gasmenge (3—4 *ccm*) gemessen. Die Beschickung der Absorptionsröhre E ist dieselbe wie bei C. Ist die

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 358 (1934).

Apparatur nach dem Verjagen der Luft mit Sauerstoff gefüllt, so werden die Hähne Y und F geschlossen und mit Hilfe einer Pumpe OSTP ein Kreislauf des Sauerstoffstroms erreicht. Von hier gelangt er wieder in den Strömungsmesser, in das Verbrennungsrohr G und zurück nach N. Durch Zufließenlassen von Quecksilber nach T aus R wird die während der Verbrennung verbrauchte Sauerstoffmenge ersetzt. Zur Ermittlung der

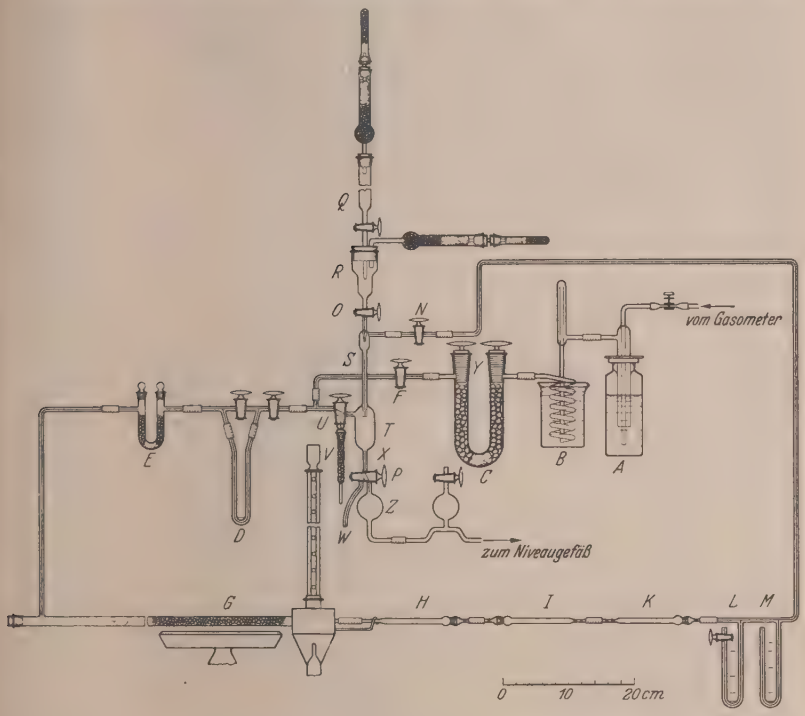


Abb. 38.

Gesamtmenge des verbrauchten Sauerstoffs läßt man durch P aus W bis zur Marke X das Quecksilber auslaufen und errechnet aus dessen Gewicht das Volumen des Sauerstoffs. Zieht man von dem Sauerstoffgehalt der Verbrennungsprodukte den verbrauchten Sauerstoff ab, so ergibt sich der Sauerstoffgehalt der untersuchten Substanz.

Das Verfahren hat sich gut bewährt bei der Analyse verschiedener organischer Substanzen. Halogenhaltige Verbindungen beeinflussen die Bestimmung nicht.

H. ter Meulen[1]) teilt in seiner Arbeit über Analysenmethoden zur Bestimmung der Elemente im Wasserstoff- und Sauerstoffstrom seine Erfahrungen bei den Verbrennungen und Abänderungen des Verfahrens

[1]) Rec. Trav. chim. Pay-Bas **53**, 118 (1934).

mit. Die nach den üblichen Verfahren ausgeführten Bestimmungen des Sauerstoffs in organischen Verbindungen führen bisweilen zu falschen Werten, die auf einer nur teilweisen Zersetzung der organischen Substanz beruhen. So gelangen z. B. die bei der Cholesterinbestimmung hierdurch gebildeten Kohlenwasserstoffe in die $CaCl_2$-Rohre und täuschen einen zu hohen Gehalt an Sauerstoff vor. Durch Verwendung von Nickeldraht können nun diese Übelstände beseitigt werden. Dieser Katalysator besitzt die Fähigkeit, bei hohen Temperaturen die etwa gebildeten Kohlenwasserstoffe in einfachere Kohlenwasserstoffe überzuführen. Auch mit Thoriumoxyd aktivierte Ni-Katalysatoren erweisen sich hierbei als sehr brauchbar. M. Petersen[1]) hat schon auf den günstigen Einfluß dieser Katalysatoren hingewiesen.

Die gemeinsam mit H. J. Ravenswaay angestellten Versuche über die Bestimmung des Stickstoffs in organischen Substanzen zeigen, daß die Verbrennungen mit aktiviertem Nickel ebenfalls besser vor sich gehen. Die in der Originalarbeit angegebenen, bei der Bestimmung der Pikrinsäure erhaltenen Werte lassen deutlich die Brauchbarkeit dieses Katalysators erkennen.

Der schon oben erwähnte, häufig auftretende und durch unvollständige Zersetzung der Substanz bedingte Fehler führte auch bei der Bestimmung des Schwefels oft zu Mißerfolgen. Nach eingehenden Versuchen fand ter Meulen in der Verwendung von zwei Platinspiralen zur vollständigen Zersetzung ein geeignetes Mittel. Der während der Verbrennung gebildete Schwefelwasserstoff wird in eine verdünnte, mit Natriumacetat und 1 Tropfen Essigsäure versetzte Zinksulfatlösung geleitet. Dieses Absorptionsmittel eignet sich besonders bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen, da das bei der Zersetzung gebildete Cyan nicht absorbiert wird. Liegen jedoch Substanzen vor, die beim Erhitzen stark verkohlen, so mischt man sie vorsichtig mit Platinmohr. Dieser Katalysator wird am besten in der von L. Pigeon[2]) angegebenen Weise durch Reduktion von $(NH_4)_2PtCl_6$ mit Wasserstoff bei tiefer Temperatur hergestellt. Er ermöglicht Schwefelbestimmungen in Petroleumölen.

Der Bestimmung des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs widmet H. ter Meulen große Aufmerksamkeit. Häufig sind die Werte für Kohlenstoff zu niedrig. Diesen Fehler führt ter Meulen zurück auf Destillationsprodukte der Substanz, die sich zum Teil auf die MnO_2-Schicht niederschlagen und die wegen ihrer geringen Flüchtigkeit von dem durchgeleiteten Gasstrom nicht mitgerissen werden. Zur vollständigen Zerstörung und Vergasung der Substanz bringt ter Meulen in das Verbrennungsrohr eine Platinspirale, die ein gutes Vergasen der Substanz vor dem Erreichen der MnO_2-Schicht bewirkt.

Die Bestimmung des Schwefels auf oxydimetrischem Weg ist ebenfalls modifiziert worden. Bei der Verbrennung im Luftstrom

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **92**, 108 (1933). — [2]) Ann. de chim. et de phys. [7] **2**, 433 (1894).

ergeben sich insofern oft Schwierigkeiten, als das gebildete Schwefeltrioxyd nicht restlos zurückgehalten worden ist. Einbringen von auf Rotglut erhitzte Quarzstückchen beheben den Fehler durch Dissoziation des Schwefeltrioxyds unter Bildung von Schwefeldioxyd und Sauerstoff. W. Grote und H. Krekeler[1]) wenden für diese Zwecke poröse Glasfilter mit Erfolg an. Leitet man nun nach den Angaben von ter Meulen die SO_3-haltigen Nebel durch eine ammoniakalische Lösung, so werden die Gase unter Bildung von Ammoniumsulfat restlos zurückgehalten. Man schaltet drei mit Glasperlen beschickte Waschflaschen hintereinander, die man mit 0,1 n-Natronlauge und Wasserstoffsuperoxyd, mit Natronlauge und Ammoniumchlorid und mit 0,1 n-Salzsäure beschickt. Zur Bestimmung des Schwefels gibt man den Inhalt der ersten Waschflasche in ein Becherglas, fügt nach dem Verjagen des überschüssigen Wasserstoffsuperoxyds den Inhalt der beiden anderen Waschflaschen hinzu und titriert dann mit 0,1 n-Salzsäure und Methylorange.

Über Verbesserungen der Methode von H. ter Meulen zur Bestimmung der einzelnen Elemente in organischen Verbindungen macht Mlle. A. Lacourt[2]) wichtige Mitteilungen. Bei der Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs auf oxydimetrischem Weg werden an dem Verbrennungsrohr Abänderungen vorgenommen. Es wird ein Rohr von 50 *cm* Länge mit einem inneren Durchmesser von 1 *cm* verwendet (Abb. 39). Der Katalysator (MnO_2) wird zwischen zwei Silber-

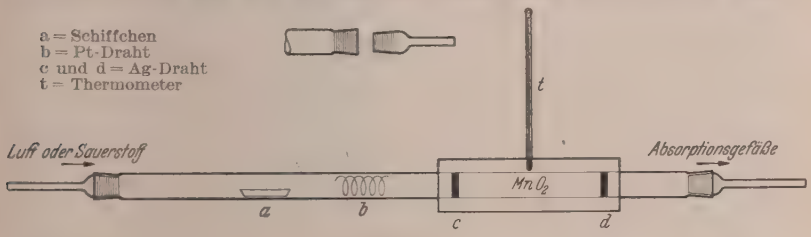


Abb. 39.

drähte gebracht. Während der Verbrennung wird dieser Teil der Röhre mit Hilfe eines Ofens (12 × 4 × 4 *cm*) aus geschmolzenem Aluminium auf etwa 400° erhitzt. Lacourt schlägt vor, bei der Analyse schwer verbrennbarer Substanzen zwischen Substanz und Katalysator eine auf Rotglut zu erhitzende Platinspirale zu bringen. In ihrer Arbeit gibt sie eine genaue Übersicht der bei der Verbrennung erhaltenen Werte.

Auch bei der Bestimmung des Sauerstoffs im Wasserstoffstrom sind Verbesserungen vorgenommen worden. Das Prinzip der Methode[3]) beruht darauf, daß man die Substanz in einem Strom von reinem trocknen Wasserstoff verbrennt, die Gase über einen Katalysator leitet und das gebildete Wasser zur Wägung bringt. So wird z. B. große Sorg-

[1]) Angew. Chem. **46**, 106 (1933); vergl. diese Ztschrft. **98**, 463 (1933). — [2]) Bull. soc. chim. Belgique **43**, 73 (1934). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **66**, 72 (1925).

falt verwendet einerseits auf einen für die Analyse notwendigen reinen Wasserstoff, andererseits auf die für die Verbrennung geeigneten Katalysatoren. In mit Thoriumoxyd aktiviertem Nickel steht ein hierfür brauchbarer Katalysator zur Verfügung. Für Sauerstoffbestimmungen wählt man ein Verbrennungsrohr von 60 *cm* Länge. Abb. 40 zeigt seine

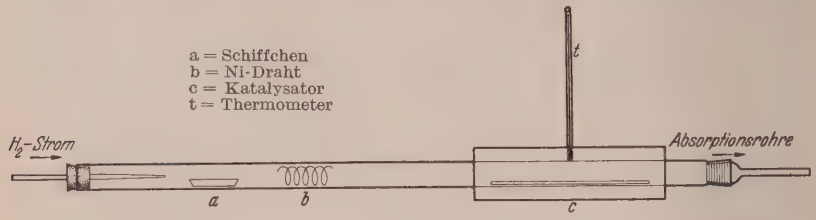


Abb. 40.

Beschickung. Stickstoff, Schwefel und Halogen enthaltende Substanzen beeinflussen die Bestimmung nicht.

Über die Bestimmung des Stickstoffs[1]) durch Hydrierung ist ebenfalls schon berichtet worden. Es sei deshalb an dieser Stelle nur auf einzelne Verbesserungen an der Apparatur hingewiesen. Die Verwendung einer in 0,01 *ccm* eingeteilten Mikrobürette ermöglicht es, die Analyse geringer Substanzmengen auszuführen, auch bei Gegenwart von Schwefel und Halogen. Die Länge des Verbrennungsrohrs ist dieselbe wie bei der Verbrennung von Kohlenstoff und Wasserstoff (50 *cm*). Als Katalysator wird ebenfalls mit Thoriumoxyd aktiviertes Nickel verwendet, das mit der zu untersuchenden Substanzmenge innig gemischt werden muß. Da die Herstellung des Katalysators nach dem üblichen Verfahren vorgenommen und die Verbrennung, bezw. das Erhitzen der Röhre nach der bekannten und bereits beschriebenen Methode ausgeführt wird, so sei hier von einer genauen Beschreibung der Methode nach ter Meulen abgesehen.

Die Bestimmung des Schwefels[2]) ist wohl die einfachste. Der gebildete Schwefelwasserstoff wird in 2 n-Kalilauge aufgefangen und jodometrisch bestimmt. Auf Rotglut erhitzte Platinspiralen dienen als Katalysator. Ist die Substanz schwer zu zersetzen, so leitet man ihre Dämpfe über glühenden Asbest in einem Ofen aus Diatomitstein[3]). Bei Stickstoff enthaltenden Substanzen bringt man an das Ende des Verbrennungsrohrs ein kleines Glasgefäß (Abb. 41, S. 213), das mit 10 *ccm* einer Mischung gleicher Teile einer 10%igen $ZnSO_4$-Lösung und einer mit 1 Tropfen Essigsäure angesäuerten 10%igen Natriumacetatlösung beschickt ist. Das gebildete Cyan wird von diesem Reagens nicht zurückgehalten, während der Schwefelwasserstoff nach dem Ansäuern titriert werden kann.

Nach der schon vor langer Zeit beschriebenen Methode zur Bestimmung von Halogen in organischen Verbindungen[4]) hat Lacourt

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **67**, 471 (1925/26). — [2]) H. ter Meulen, vergl. diese Ztschrft. **65**, 377 (1924/25). — [3]) J. van den Berg, Chem. Weekbl. **31**, 24 (1934); vergl. diese Ztschrft. **100**, 57 (1935). — [4]) J. Heslinga, vergl. diese Ztschrft. **65**, 376 (1924/25).

gute Resultate erhalten. Die von Lacourt vorgeschlagene Länge des Verbrennungsrohrs wird beibehalten. Schwefel und Kohlenstoff werden durch eine in die Röhre eingebrachte und auf Rotglut erhitzte Nickelspirale zurückgehalten. An das Ende des Rohrs bringt man zum Zurückhalten etwa entweichender NH_4Cl-Dämpfe ein mit $BaCO_3$ ge-

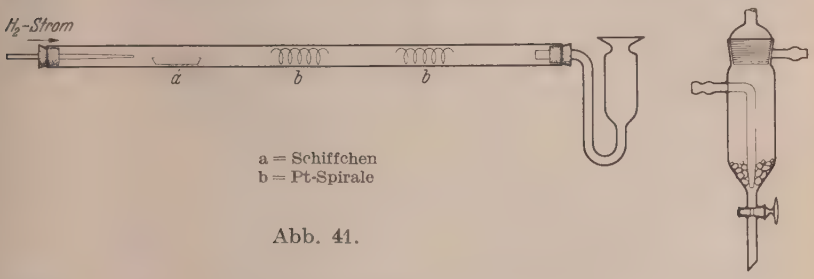


Abb. 41.

fülltes Schiffchen. Die erhaltenen Werte stimmen mit den theoretischen gut überein.

Die Verwendung eines neuen Prinzips in der organischen Mikroelementaranalyse wird von K. Schwarz[1]) angegeben. Nach den noch nicht ganz abgeschlossenen Versuchen ist es möglich, beliebig kleine Substanzmengen organischer Verbindungen in einer gemessenen überschüssigen Menge Sauerstoff zu verbrennen und aus der bei der Verbrennung auftretenden Volumenänderung die einzelnen Elemente zu ermitteln. Die hierzu benutzte Apparatur besteht, wie Abb. 42 und 43 (S. 214) zeigen, aus einem Verbrennungsgefäß mit angeschmolzener Gasbürette. Ein mit zwei starken Platindrähten versehener Glasstopfen sitzt in einem seitlichen Schliff. Das Verbrennungsschiffchen wird in eine aus den Platindrähten gebildete Spirale gebracht. Zum Messen des Drucks dient das Rohr rechts neben der Bürette. Der Sauerstoff wird bei S eingeleitet; der Hahn führt zum Manometer und der Ansatz A steht durch einen Druckschlauch mit der Quecksilberbirne in Verbindung. Um die ganze Apparatur auf konstante Temperatur zu halten, stellt man sie in einen Dampfmantel, durch den Acetondampf geleitet wird.

Man bringt die Substanz (0,003 *mg* Einwage) in das frisch ausgeglühte Quarzschiffchen und schiebt es dann in die ebenfalls frisch ausgeglühte erkaltete Spirale. Nachdem man das Quecksilber bis über den Rohransatz T gebracht hat, leitet man durch S gereinigten und trocknen Sauerstoff ein. Hat man nun einige Minuten Sauerstoff durch die Apparatur geleitet, so wird der Schliffstopfen mit der Platinspirale und dem Verbrennungsschiffchen eingesetzt. Der Sauerstoff perlt bei T durch das Quecksilber und entweicht bei M. Dann wird die Sauerstoffzufuhr unterbrochen und die Hg-Birne gehoben: durch Lüften des Schliffs läßt man so viel Sauerstoff ausströmen, daß im Apparat nur noch ungefähr 11 *ccm* bleiben. Hierauf liest man, nachdem in der Bürette

[1]) Mikrochemie **14**, 271 (1933/34).

und im rechten Rohr das Quecksilber durch Verschieben des Quecksilberniveaugefäßes auf gleiche Höhe eingestellt ist, das Volumen ab. Anschließend drückt man nach Schließen der Hähne M und S durch Heben des Niveaugefäßes den Sauerstoff in das Verbrennungsgefäß und bringt die Spirale mit Hilfe des elektrischen Stroms (8 Volt und 6 –7 Amp.) auf helle Rotglut. Nach 1—2 Sekunden ist die Substanz verbrannt. Durch

Abb. 42.

Abb. 43.

Senken des Niveaugefäßes nach Ausschalten des Stroms wird ein Kondensieren des Wassers vermieden. Sodann mißt man das Volumen bei Atmosphärendruck. Der Sauerstoffgehalt ergibt sich aus der Volumenänderung. Durch den mit einer Stickstoffbombe verbundenen Hahn U leitet man Stickstoff ein. Sobald man einen Überdruck erreicht hat, schließt man U wieder und bringt das Quecksilber in der Bürette und im Manometerrohr durch Heben der Birne auf gleiche Höhe. Druck und Volumen werden abgelesen. Dann erhöht man den Druck wieder usw.

Das Produkt p.v berechnet sich aus den abgelesenen Werten von Druck und Volumen. Man trägt die entsprechenden Werte von p . v auf einer Ordinate und die von v auf einer Abszisse ab. Das Sättigungsvolumen ergibt sich hierbei aus dem sich bildenden Knick der Kurve. Die Menge Wasser erhält man dann aus dem Sättigungsvolumen und dem nach der Temperatur ermittelten Sättigungsdruck des Wassers.

Wie aus den mitgeteilten Beleganalysen zu ersehen ist, stimmen die Werte des gefundenen Wasserstoffs mit den theoretischen gut überein. Dagegen findet Schwarz bei Sauerstoff eine ziemlich große Abweichung, deren Ursache bis jetzt nicht festgestellt werden konnte.

Eine kurze Notiz über die Heizgranate nach Schöbel für die Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs nach Pregl hat H. Lieb[1]) veröffentlicht. Versuche mit dieser Granate aus Duranglas haben gezeigt, daß die der üblichen Hohlgranate aus hart gelötetem Metall anhaftenden Nachteile beseitigt werden können. So wird z. B. ein wahrscheinlich durch den Einfluß der Metalloberfläche bedingtes schnelles Verharzen der Heizflüssigkeit vermieden. Die Granate ermöglicht, leicht festzustellen, ob die Flüssigkeit gleichmäßig siedet und wieviel Flüssigkeit im Hohlkörper vorhanden ist. Sie ist 70 *mm* lang und hat einen Durchmesser von 35 *mm*. Der Innencylinder zum Durchstecken des Verbrennungsrohrs hat einen Durchmesser von 14, bezw. 6 *mm*. Ein etwa 35 *cm* langes Steigrohr ist in die äußere Mantelfläche eingepaßt. Der 40 *ccm* fassende Hohlkörper wird ungefähr bis zur Hälfte mit Dekalin oder Cymol gefüllt. Die auf einem Stativ befestigte Granate kann mit Gas oder elektrisch geheizt werden.

Bei der Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff bringt E. Coffari[2]) die zu untersuchende Substanz mit dem Oxydationsmittel in ein etwa 25 *cm* langes Schiffchen, das in einem offenen, 1.10 *m* langen Verbrennungsrohr steht. Erst nach dem Aufhören der CO_2-Entwicklung bei der Kohlenstoff- und Stickstoffbestimmung wird der hinten befindliche, mit dem Trockenapparat für den Sauerstoff in Verbindung stehende Hahn geöffnet. Das Rohr ist bei der Bestimmung des Stickstoffs von Anfang an mit dem CO_2-Apparat in Verbindung. Coffari hält es für angebracht, die reduzierte Spirale im Stickstoffstrom zu erhitzen und erkalten zu lassen. Sie kann dann für Stickstoffbestimmungen ohne weiteres nach der Reduktion in das Verbrennungsrohr gebracht werden. Da der Sauerstoff und die Luft im Trockenapparat nicht vollständig getrocknet werden, leitet Coffari den Strom möglichst langsam durch. Korkstopfen sind Gummistopfen vorzuziehen.

Zur Schnellbestimmung des Stickstoffs in organischen Verbindungen empfiehlt C. Christen[3]) einen halbliegenden Destillierkolben (B), in den ein bis zum Boden reichendes Rohr (R) eingeschmolzen ist. Oberhalb des Kolbens ist R mit dem Einfülltrichter (E) verbunden.

[1]) Mikrochemie **14**, 263 (1933/34). — [2]) Gazz. chim. ital. **63**, 323 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 2428 (1933). — [3]) Rev. Fac. Quim. ind. Agr. **2**, 160 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 3462 (1933).

Die Substanz wird in den Kolben B gebracht und dann in dem Kolben A Wasserdampf entwickelt, der aus dem an einem Zwischengefäß C angebrachten Hahn entweicht. Hierauf gibt man in B Natronlauge (Nachwaschen mit Wasser) und schließt die Hähne. In den Kolben B gelangt durch R der in dem Gefäß C nicht kondensierte Dampfstrom, der das gebildete Ammoniak durch einen Kühler in ein mit Salzsäure und Methylorange beschicktes Gefäß treibt. Christen benutzt diese Apparatur bei der Bestimmung des Stickstoffs in Böden nach Kjeldahl. Die Substanz wird mit Schwefelsäure zersetzt, die Lösung durch ein poröses Glasfilter filtriert und dann in der angegebenen Weise weiter behandelt.

Die Bestimmung des Schwefels und des Stickstoffs durch Hydrieren nach ter Meulen hat Mlle. Lacourt[1]) auch auf eine Reihe organischer Verbindungen wie z. B. auf Thiodiazoline angewendet. Zur Bestimmung des Stickstoffs erhitzt man die mit dem Katalysator gemischte Substanz sehr vorsichtig. Mit Thoriumoxyd aktiviertes Nickel erwies sich bei diesen Analysen als sehr brauchbar. Bei den Schwefelbestimmungen gelangt auf Rotglut erhitzter Asbest als Katalysator zur Anwendung. Die Substanz wird in ein Porzellanschiffchen gebracht und der gebildete Schwefelwasserstoff in mit Essigsäure versetzte Zinksulfatlösung geleitet. Zum Vermeiden von Zinksulfidverlusten, die durch Bildung von Schaum oder großen Blasen während der Bestimmung auftreten können, bringt Lacourt in den Hals der an das Rohr angeschlossenen Pfeife eine kleine Vorrichtung aus Glas an (Abb. 44), die auch als Glasstab verwendet werden kann, um die oben an der Glaswand der Pfeife anhaftenden Zinksulfidteilchen zu entfernen. Man kann auch die in derselben Abbildung wiedergegebene zweite Vorrichtung zum Verschluß der Pfeife verwenden. Obwohl bei der Bestimmung dieser Verbindungen häufig ein starkes Verkohlen auftritt, gelangt man doch zu guten Resultaten; die Verwendung von Platinmohr als Katalysator erübrigt sich daher. Enthalten die Substanzen Halogen, so schlägt sich das gebildete Ammoniumchlorid in der Röhre nieder. Zahlreiche Thiodiazolinderivate sind nach dieser Methode untersucht worden; die dabei gefundenen Werte zeigen gute Übereinstimmung mit den theoretischen.

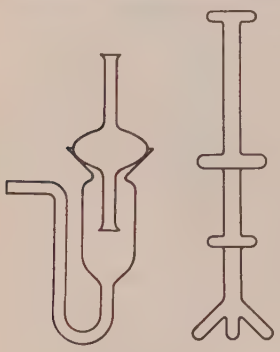


Abb. 44.

Ein Verfahren zur Bestimmung des Schwefels in organischen Substanzen durch Verbrennung im Luftstrom haben J. Sielisch und R. Sandke[2]) mit einer Genauigkeit von einigen hundertstel Prozenten ausgearbeitet. Die zu untersuchende Substanz (0,5—5 *g*) wird in einem für zweifache Luftzuführung versehenen, schwer schmelzbaren weiten

[1]) Bull. soc. chim. Belgique **43**, 93 (1934). — [2]) Angew. Chem. **45**, 130 (1932).

Glasrohr verbrannt, das SO_2-haltige Gas in 3%ige Wasserstoffsuperoxydlösung geleitet und die entstandene Schwefelsäure titrimetrisch oder gravimetrisch bestimmt. Bei flüssigem Material wird die Probe aus einem Tropftrichter, dessen Ablaufrohr zu einer Capillare ausgezogen ist, in kleinen Tropfen in das nach oben gebogene Verbrennungsrohr gegeben. Die Zuführung des primären Luftstroms wird durch ein am vorderen Teil des Rohres angebrachtes T-Stück erreicht, durch das gleichzeitig das Ablaufrohr des Tropftrichters führt. Zur Beseitigung des durch starke Verflüchtigung der Substanz auftretenden Luftmangels ist an dem Verbrennungsrohr noch seitlich ein Ansatzrohr für die Zuführung des sekundären Luftstroms angebracht. Die Verbrennung fester und halbfester Materialien führen Sielisch und Sandke nun in der Weise aus, daß sie die eingewogene Substanzmenge in einem Schiffchen im Rohr verbrennen. Sie benutzen hierzu ein Verbrennungsrohr, das ebenfalls mit einem seitlichen Ansatz für die Zuführung des sekundären Luftstroms versehen ist. Das Rohr wird mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen, durch den einerseits die primäre Luftzuführung geleitet wird und andererseits ein zu einem Haken ausgezogener Glasstab führt, der zum Verschieben des Schiffchens in die Verbrennungszone während der Verbrennung dient. Die Absorptionsgefäße werden zum Auffangen der Gase mit Wasserstoffsuperoxyd beschickt. Wenn die Analysensubstanz stickstoffhaltige, bei der Verbrennung Salpetersäure und Ammoniak bildende Verbindungen enthält, so muß der Gehalt an Schwefelsäure gravimetrisch bestimmt werden. Dieses Verfahren ist an zahlreichen Materialien, wie Kohle, Koks, Teer und Kautschuk mit gutem Erfolg angewendet worden.

Im Anschluß an diese Arbeit teilt nun F. Seelig[1]) mit, daß er eine auf demselben Prinzip beruhende Methode zur Bestimmung des Schwefels in Bitumen schon früher ausgearbeitet habe, die sich nur durch die Verbrennung im Sauerstoffstrom unterscheide. Wegen der einfacheren Apparatur und der schnelleren Verbrennung gibt Seelig seinem Verfahren den Vorzug. Sielisch und Sandke[2]) wenden ihre Methode aber nicht nur auf Bitumen an, sondern sie dehnen sie auch auf eine Reihe anderer organischer Materialien aus, deren Schwefelgehalte, auch bei schwefelarmen Produkten, mit einer geringen Einwage (0,2 *g*) ermittelt werden konnten. Der Vorteil ihres Verfahrens beruht auf einem Umgehen des oft bei flüssigen Substanzen zu Explosionsgefahren führenden reinen Sauerstoffs.

Eine Abänderung der Mikrobestimmung von Schwefel in organischen Verbindungen nach H. ter Meulen wird von H. Ch. Goswami und P. B. Sarkar[3]) angegeben. Das Quarzrohr der Apparatur hat eine Länge von 40 *cm* und einen Durchmesser von 10 *mm*. Eine durch einen elektrischen Ofen auf 700—800° erhitzte Schicht Platinasbest (8 *cm*) befindet sich 5—6 *cm* vom Rohrende entfernt. Das Rohr

[1]) Angew. Chem. **45**, 281 (1932). — [2]) Angew. Chem. **45**, 281 (1932). — [3]) Journ. Indian Chem. Soc. **10**, 611 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 2166 (1934).

ist durch einen Korkstopfen mit einem 20 *mm* weiten und 60 *mm* langen Rohr verbunden. An das andere ausgezogene Ende dieses Rohres schließt sich ein Absorptionsgefäß an, das 2 *ccm* 0.5 n-Natronlauge enthält. Zur volumetrischen Bestimmung benötigt man eine 0.1 n-Jodlösung, eine durch Borax haltbar gemachte 0.01 n-Thiosulfatlösung und eine Mikrobürette, die 0,005 *ccm* abzulesen gestattet.

Die Verbrennung fester, flüssiger und gasförmiger Stoffe zur Bestimmung des Schwefels hat I. Marek[1]) ohne Katalysator im feuchten Sauerstoffstrom durchgeführt. Die Verbrennungsgase werden in 2%ige Wasserstoffsuperoxydlösung enthaltende Absorptionsgefäße geleitet; die gebildete Schwefelsäure wird in der Kälte mit 0,1 n-Natronlauge titriert, sofern die Substanzen frei von Halogen, Arsen, Blei und Stickstoff sind. Im andern Fall muß der Gehalt an Schwefelsäure gravimetrisch ermittelt werden.

Mit der calorimetrischen Bombe haben F. Garelli und B. Saldini[2]) unter Verwendung von Toluol oder Dekalin als Hilfssubstanz gute Werte bei ihren Schwefelbestimmungen erhalten.

Den Schwefel in organischen Verbindungen haben H. Zahnd und H. T. Clarke[3]) folgendermaßen bestimmt. Die nach der Methode von St. R. Benedict[4]) häufig auftretenden Explosionen werden nach diesem Verfahren beseitigt. Zahnd und Clarke oxydieren die organische Substanz mit Salpetersäure bei Gegenwart von Kaliumnitrat und fällen den in Sulfat übergeführten Schwefel mit Bariumchlorid. Leicht flüchtige Sulfone oder Alkylsulfide lassen sich auf diese Weise nicht bestimmen. Bei der Bestimmung verwendet man am besten ein Reagensrohr aus Pyrexglas. Die zu untersuchende Substanz versetzt man mit einer 5—10%igen wäßrigen Lösung von Kaliumnitrat und hierauf mit konz. Salpetersäure. Bei einer Einwage von 0.1 *g* Substanz nimmt man 1 *ccm* Salpetersäure. Über die Öffnung des Reagensglases stülpt man einen passenden Kolben, der als Rückflußkühler dient. Dann erhitzt man über einem Mikrobrenner, bis die Entwicklung der Stickoxyde beendet ist. Nach dem Verjagen der Salpetersäure erhitzt man weiter mit einem Bunsenbrenner unter ständigem Bewegen des Reagensglases und schmelzt den Rückstand. Zur vollständigen Oxydation etwa nicht zersetzter Anteile gibt man zu dem Rückstand noch einmal 0.5—1 *ccm* Salpetersäure und behandelt weiter wie beschrieben. Die Schmelze wird nach dem Abkühlen mit 0.5—2 *ccm* konz. Salzsäure aufgenommen und erhitzt, bis keine roten Dämpfe mehr entweichen. Jetzt entfernt man den Rückflußkühler, erhitzt bis zur Trockne, löst den Rückstand in 0.2%iger Salzsäure und fällt in der filtrierten Lösung die Sulfate in der üblichen Weise. Liegen Substanzen mit sehr geringem Schwefelgehalt vor, so führt man, um größere Einwagen nehmen zu

[1]) Arhiv Hemiju Farm. Zagreb **1**, 188 (1927); durch Chem. Zentrbl. **99**, I, 551 (1928). — [2]) Atti R. Accad. Scienze Torino **66**, 163 (1931); durch Chem. Zentrbl. **102**, II, 2641 (1931). — [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **52**, 3275 (1930). — [4]) Journ. of Biol. Chem. **6**, 363 (1909); vergl. diese Ztschrft. **50**, 133 (1911).

können, die Oxydation der Substanz in einem Becherglas aus, auf das man als Rückflußkühler einen von kaltem Wasser durchflossenen Rundkolben setzt. Ist die Oxydation beendet, dann bringt man den Inhalt des Becherglases in das Reagensglas und behandelt weiter wie bereits angegeben. Nach Angaben der Verfasser kann man auch biologische Materialien (Urin) nach dieser Methode bestimmen.

Über die Bestimmung kleiner Mengen Schwefel in gewissen organischen Verbindungen liegt eine Arbeit von N. Strafford und H. Crossley[1]) vor. Mit den allgemeinen üblichen Bestimmungsmethoden lassen sich die in gewissen organischen Flüssigkeiten (z. B. Nitrobenzol) vorhandenen geringen Schwefelmengen nicht

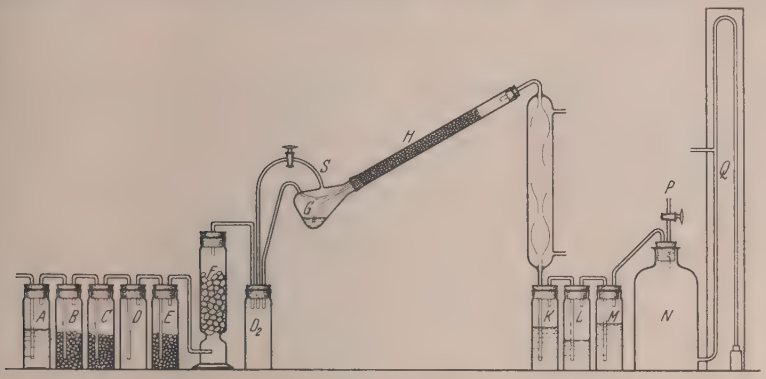


Abb. 45.

quantitativ erfassen. Oxydationsmittel, wie Salpetersäure und Brom oder Salpetersäure und Perchlorsäure, oder Reduktionsmittel, wie Natrium und Amylalkohol, führen nach der nassen Methode zu keinem befriedigenden Ergebnis. Strafford und Crossley wenden daher bei ihren Untersuchungen die verschiedenen Verbrennungsmethoden an. Die Lampenmethode[2]) ist aber bei der Bestimmung des Schwefels in organischen Flüssigkeiten wie Nitrobenzol wenig geeignet; die anderen Verfahren (Verbrennung der Substanz im erhitzten Rohr) führen ebenfalls nicht zum Ziel. Nach sorgfältigen Versuchen hat sich eine Apparatur entwickelt, mit der man die zu analysierende Substanz mit Hilfe eines gut gereinigten Luftstroms in einem dünnen, feinen Strahl in die Röhre treibt, in der der Schwefel dann oxydiert wird. Die Apparatur (Abb. 45) besteht aus einem Zerstäuber aus Glas (G), der mit dem Rohr H[3]) verbunden ist. In die Röhre bringt man in einer Entfernung von 4 *cm* zwei mit Löchern versehene Platinscheiben. Dann beschickt man sie bis zu $^2/_3$ ihres Inhalts mit 2 *mm* großen, platinierten Quarzstückchen. An diese Schicht schließt sich wieder eine Platinscheibe an. Zum Zurückhalten der Verbrennungsprodukte dienen die mit Na_2O_2-Lösung gefüllten

[1]) Analyst **60**, 163 (1935). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **88**, 470 (1932). — [3]) Länge des Rohrs 38 *cm*, innerer Durchmesser 12,5 *mm*.

Gefäße K, L, M. Der Druck der Apparatur kann durch den Hahn P am Aspirator N reguliert werden. Die Luft wird durch die Gefäße A—F geleitet, in denen sie zuerst von den Verunreinigungen befreit wird. A enthält alkoholische 2 n-Kalilauge, B und E sind mit Bimsstein, der mit 5%iger Bleiacetatlösung getränkt ist, beschickt, C und F mit Bimsstein, der mit 5%iger wäßriger Kalilauge getränkt ist. Man bringt die Probe in G (etwa 15—20 *g*) und bestimmt das Gewicht von G. Feste Substanzen löst man in Nitrobenzol von bekanntem Schwefelgehalt. Nach der Verbrennung wird G zurückgewogen; die Differenz ist das Gewicht der verbrannten Substanz. Den Inhalt der Absorptionsgefäße gibt man in ein Becherglas, kocht zum Zerstören des Na_2O_2-Überschusses, säuert vorsichtig mit konz. Salzsäure an, filtriert und bestimmt das Sulfat in der üblichen Weise.

Untersuchungen über die von ter Meulen angegebenen Methoden zur Bestimmung organischer Verbindungen sind von J. Gauthier[1]) angestellt worden. Dabei ergibt sich bei der Bestimmung des Schwefels ein zu geringer Prozentgehalt. Bei Verwendung von platiniertem Bimsstein als Katalysator (ter Meulen schlägt reinen Asbest oder Bimsstein vor) stimmen die gefundenen Werte mit den theoretischen fast überein. Gauthier schließt das bei der Untersuchung von Alkalisulfonaten und Bisulfitverbindungen der Aldehyde und Ketone erhaltene Natriumsulfid nicht wie ter Meulen mit Borax auf, sondern er behandelt den festen Rückstand im Schiffchen mit konz. Salzsäure.

Abb. 46.

In Anlehnung an die Methode von ter Meulen bestimmt Gauthier den Sauerstoffgehalt in organischen Substanzen durch Verbrennung der Substanz mit Hilfe eines Nickelkatalysators. Gut übereinstimmende Resultate zeigen die Brauchbarkeit der Methode.

Die Analyse halogenhaltiger Verbindungen wird ebenfalls nach den Angaben von ter Meulen ausgeführt.

Als Katalysator bei der Bestimmung von Stickstoff verwendet Gauthier auf 320—400° erhitzten vernickelten Bimsstein. Adrenalin, das beim Erhitzen stark verkohlt, gibt fehlerhafte Werte, da ein Teil des Stickstoffs von dem Verkohlungsrückstand zurückgehalten wird.

Ein nachträgliches Zugeben von Säure bei Schwefelbestimmungen nach Carius erreicht D. D. Hartley[2]) dadurch, daß er über die wieder geöffnete Capillare des Rohres eine die nachzufüllende Säure enthaltende Glasröhre bringt. Das ungefähr 5—10 *cm* lange, an einem Ende zugeschmolzene Röhrchen (Durchmesser 5—8 *mm*) wird mit Hilfe einer Pipette oder mit einem zu einer Capillare ausgezogenen Glasrohr mit Säure beschickt und, wie die Abb. 46 erkennen läßt, über die Capillare des Verbrennungs-

[1]) Bull. soc. chim de France [5] **2**, 322 (1935). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **2**, 328 (1930).

rohrs gebracht. Man kühlt die Röhre mit einem feuchten Tuch, worauf die Säure ohne Verlust aus dem Röhrchen in das Verbrennungsrohr fließt. Lina Keil.

Zum Nachweis von Stickstoff, Phosphor, Schwefel und Halogen schmelzt O. Högl[1]) die zu untersuchenden organischen Verbindungen mit Natriumsuperoxyd. Die Elemente werden hierbei in die höheren Oxydationsstufen übergeführt und in bekannter Weise identifiziert. Bei dieser Methode genügen schon wenige *mg* Substanz. Leicht flüchtige Stoffe, wie Schwefelkohlenstoff und Chloroform, lassen sich ohne Schwierigkeit mit großer Sicherheit nachweisen. Man füllt einen Nickellöffel mit Natriumsuperoxyd, macht mit einem Glasstab eine Vertiefung und bringt in diese die zu untersuchende Substanz (5—10 *mg*). Hierauf kehrt man den Löffel in einem auf Rotglut erhitzten Nickeltiegel um, wodurch die Substanz direkt auf den glühenden Tiegelboden kommt und sofort verbrennt. Nach kurzem Erhitzen auf helle Rotglut gibt man nach dem Abkühlen 6—8 *ccm* Wasser hinzu und erhitzt abermals bis zum Aufkochen. Einen Teil der Flüssigkeit bringt man ohne zu filtrieren in zwei Reagensgläser und prüft auf Phosphor mit Ammoniummolybdat und auf Schwefel mit Bariumchlorid. In einem anderen Teil der Flüssigkeit weist man nach dem Filtrieren Halogen mit Silbernitrat und Stickstoff mit Diphenylamin-Schwefelsäure nach. Bei der Prüfung auf Stickstoff verdampft man die alkalische Lösung in einem flachen Porzellanschälchen bis zur Trockne und versetzt den Rückstand nach dem Abkühlen mit dem Reagens. Auf die in der Originalarbeit wiedergegebene Zusammenstellung der geprüften Stoffe sei hier verwiesen.

Lina Keil.

Eine neue Methode zur Bestimmung des elementaren Schwefels ist von N. L. Allport[2]) ausgearbeitet worden. Das Verfahren, das auf der Umsetzung von Schwefel in Rhodanid[3]) mittels Kaliumcyanids und Triäthanolamins beruht, eignet sich gut zur Bestimmung des Schwefels in pharmazeutischen Salben und Pastillen.

Man versetzt etwa 0,1 *g* Schwefel enthaltende Substanz mit 50 *ccm* der Reagenslösung (40 *g* Kaliumcyanid + 90 *ccm* Triäthanolamin auf 1 *l* Wasser), 1 *g* reiner Salbe oder Paraffin und erhitzt ½ Stunde am Rückflußkühler unter Verwendung von Siedesteinchen. Nach dem Abkühlen gibt man 10 *ccm* Formaldehyd hinzu, säuert mit verdünnter Salpetersäure an und filtriert nach Zusatz von genau 50 *ccm* 0,1 n-$AgNO_3$-Lösung durch ein Asbestfilter. Gefärbte Lösungen sind vorher mit Tierkohle zu entfärben. Hierauf titriert man im Filtrat den Überschuß an $AgNO_3$ mit 0,1 n-NH_4CNS-Lösung und Eisenammoniumsulfat als Indikator zurück. Lina Keil.

Zur Vermeidung der bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen über Kupferoxyd auftretenden Fehler, die durch Nichtberücksichtigung des toten Raumes und durch vorzeitige Absorption der Kohlensäure

[1]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **24**, 164 (1933). — [2]) Quart. Journ. Pharm. Pharmacol. **6**, 431 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 2794 (1934). — [3]) A. Castiglioni, diese Ztschrft. **91**, 32 (1933).

verursacht werden, schlägt P. Ssakmin[1]) vor, das Gas unter Vakuum zu entnehmen und Quecksilber als Absperrflüssigkeit zu verwenden.

Lina Keil.

IV. Spezielle analytische Methoden.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

R. Fresenius. H. Brückner. K. Fresenius.

Literatur. H. H. Weber, Praktische Lösungsmittelanalyse. 39 Seiten. Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig 1936. Preis kart. RM 3.—.

Das Heft 3 der Schriftenreihe des Reichsgesundheitsamtes, die H. Reiter herausgibt, behandelt die so wichtige praktische Lösungsmittelanalyse. Die Gewerbehygiene stellt heutzutage den Analytiker häufig vor die Aufgabe, die Natur eines Lösungsmittels oder eines Lösungsmittelgemisches zu ermitteln: da ist es dankbar zu begrüßen, daß von berufener Seite ein systematischer Analysengang, der die gewerbehygienischen Gesichtspunkte berücksichtigt, ausgearbeitet worden ist. Nach kurzen, aber beachtenswerten Vorbemerkungen werden Vorproben behandelt; es folgen die Analysen alkohol-, keton- und esterhaltiger Lösungsgemische, die Analyse von Terpentinöl und Terpentinölersatzmitteln und schließlich die Analyse der Öle. Ein Verzeichnis der Reagenzien und eine Anzahl für die Lösungsmittel besonders wichtiger Tabellen machen den Schluß. Das Büchlein kann jedem Fachgenossen, der sich mit der Lösungsmittelanalyse befaßt, warm empfohlen werden.

R. Fresenius.

Emaille. Untersuchungen über die Angreifbarkeit von Emaille durch organische Säuren, als deren Typus Citronensäure gewählt wurde, haben J. H Coste und D. C. Garratt[2]), sowie R. H. Burns[3]) angestellt. Die Autoren machen Angaben über die Abgabe von Antimon und Bor beim Behandeln der Gefäße mit 0,5%iger Citronensäurelösung. Es ergab sich, daß die Emaille bei wiederholter Behandlung stets weitere Mengen dieser Stoffe abgibt. Hinsichtlich der Einzelangaben sei auf das Original verwiesen. Im Anschluß daran sei auch der offizielle Bericht von C. W. Monier-Williams[4]) über antimonhaltige Emaille erwähnt und auf die früheren Berichte[5]) über diese Fragen, speziell hinsichtlich der Bedeutung der Wertigkeit des Antimons verwiesen.

H. Brückner.

---

[1]) Chimstroi (russ.) **6**, 459 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 3695 (1935). — [2]) Analyst **60**, 215 (1935). — [3]) Analyst **60**, 220 (1935). — [4]) Analyst **59**, 489 (1934). — [5]) Vergl. diese Ztschrft. **55**, 601 (1916); **76**, 393 (1929).

Verchromung. Die wichtigsten Prüfmethoden für Chromelektrolyten hat Hütter[1]) kürzlich zusammengestellt. Bei der Bestimmung der Niederschlagsmenge soll das Testblech auf beiden Seiten einen Chromüberzug erhalten, so daß zwei Bleianoden anzuwenden sind. Für weitere Prüfung des Bades wird ein Kupferblock verchromt, der mit verschieden tiefen Bohrungen versehen ist. Die Porenfreiheit des Überzuges wird mikroskopisch untersucht, bei dickeren Überzügen wird eine etwaige Schichtenbildung durch einen Querschliff festgestellt. Die Prüfung auf die Niederschlagsdicke wird gemäß den amerikanischen Normen bei 50° mit 10%iger Salzsäure durchgeführt. Die Wasserstoff-Ionen-Konzentration eines Chromelektrolyten kann nur durch Leitfähigkeitsbestimmung ermittelt werden. H. Brückner.

Acetylen. Für die Schnellbestimmung von in Entwicklerwasser gelöstem Acetylen haben E. Sauerbrei und W. Scheruhn[2]) eine auf folgendem Prinzip beruhende Methode angegeben. Ein abgemessenes Volumen des Wassers wird ausgekocht und das Acetylen über Natriumchloridlösung, für genauere Bestimmungen über Quecksilber aufgefangen. Der Acetylengehalt des Acetylen-Luft-Gemisches wird daraufhin in der üblichen Weise volumetrisch mit rauchender Schwefelsäure oder einer alkalischen Kaliumcyanidlösung bestimmt.

Für die Bestimmung der Vergasungsgeschwindigkeit von Calciumcarbid hat sich nach Untersuchungen von E. Sauerbrei und W. Scheruhn[3]) folgende neue Meßmethode bewährt. Bei der bisher allgemein gebräuchlichen Methode, bei der das aus 1 *kg* Carbid entwickelte Acetylen aufgefangen und laufend das Volumen bestimmt wird, ist eine kostspielige Meßeinrichtung erforderlich. Man erhält jedoch die Ergebnisse mit gleicher Genauigkeit bei Anwendung der folgenden Verfahrensweise.

Ein Acetylen-Kleinentwickler, der nach dem Einwurfsystem arbeitet, wird mit 1 *kg* Carbid und 10 *l* Wasser von Raumtemperatur beschickt; nach Schließen des Gerätes wird das Carbid zum Einfallen gebracht. Mittels eines durch einen Stutzen eingeführten Thermometers wird nunmehr der Temperaturanstieg des Wassers in Abhängigkeit von der Zeit gemessen oder registriert. Die Steilheit des Temperaturanstiegs läßt genau die Vergasungsgeschwindigkeit des Carbids erkennen, da 1° C Temperaturerhöhung des Wassers der Entwicklung von etwa 9 *l* Acetylen (15°, 760 *mm*) entspricht. Ein weiterer Vorteil der Methode ist die Verwendbarkeit von nicht mit Gas gesättigtem Wasser, wodurch Fehlmessungen, wie sie bei der Volumenbestimmung auf Grund der Acetylenabgabe bei Benutzung von mit Gas gesättigtem Wasser auftreten können, vermieden werden. Eine Umrechnung der mit dem neuen Gerät erhaltenen Versuchswerte auf Normalbedingungen ist nicht erforderlich, da die Temperaturkurve von der Anfangstemperatur sowie von dem Barometerstand praktisch unabhängig ist. H. Brückner.

[1]) Werkstoffe u. Korrosion (Chem. Apparatur **22**, Nr. 8) **10**, 17 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 118 (1935). — [2]) Autogene Metallbearbeitung **27**, 341 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 758 (1935). — [3]) Autogene Metallbearbeitung **28**, 229 (1935).

Die Bestimmung des Arsens in Pflanzenmaterialien erörtern R. B. Deemer und J. A. Schricker[1]). Bei reinen Arsenatlösungen läßt sich das Arsen durch Absorption des entwickelten Arsenwasserstoffs in Natriumhypobromitlösung zur quantitativen colorimetrischen Bestimmung nach dem Molybdänblauverfahren von Sch. R. Zinzadze[2]) bringen; bei Bodenerzeugnissen muß das Arsentrichlorid-Destillationsverfahren angewendet werden. Statt Ferrosulfat geben die Verfasser 2 *g* Kupferchlorür zur Destillationslösung hinzu; das Destillat wird mit Brom-Salpetersäure mehrfach zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Salpetersäure und Schwefelsäure behandelt und nach dem Molybdänblauverfahren colorimetriert. Wegen der genau einzuhaltenden Arbeitsbedingungen muß auf das Original verwiesen werden.

K. Fresenius.

Die Schätzung des Phytinphosphors bespricht eine Arbeit von R. S. Harris und L. M. Mosher[3]). Da sich der Nährwert des Phosphors in der Pflanze mit der Art der Verbindung ändert, so ist eine Methode zur Bestimmung des Phosphortypus erwünscht, der zu 70—90% in Getreide und Samen vorherrscht. Die Verfasser geben zunächst eine Übersicht über die Literatur und eine Kritik der Methoden der Forscher auf diesem Gebiete [S. Posternak[4]), R. J. Anderson[5]), W. Heubner und H. Stadler[6]), J. B. Rather[7]), H. P. Averill und C. G. King[8]), F. Knowles und J. E. Watkin[9]) und schließlich J. S. Andrews und C. H. Bailey[10])] und schlagen dann folgendes Verfahren vor: Man zieht ein 8 *g*-Muster mit 200 *ccm* 2%iger Salzsäure 5 Stunden lang unter gelegentlichem Schütteln aus und filtriert durch eine doppelte Lage von gehärtetem Filtrierpapier, setzt zu einem aliquoten Teil — 50 *ccm* — des Filtrats in einem 400 *ccm*-Becherglas 10 *ccm* 0,3%ige Rhodanammoniumlösung und 107 *ccm* destilliertes Wasser, sodaß die Acidität 0,6% beträgt, gibt n-Ferrichloridlösung (0,001 *g* Fe je *ccm*) aus einer Bürette zu, bis die typische Rotfärbung des Ferrirhodanids nicht mehr zu verblassen scheint und fügt weitere 0,25—0,5 *ccm* hinzu, läßt 10—20 Minuten stehen, bis der Niederschlag ausflockt, was man durch gelegentliches Umrühren einleiten und fördern kann, filtriert nun durch zwei Lagen gehärtetes Filtrierpapier und wäscht den Niederschlag mit drei Anteilen von je 11 *ccm* destilliertem Wasser aus. Man führt daneben einen blinden Versuch aus, indem man zu 187 *ccm* destilliertem Wasser 10 *ccm* einer 0,3%igen Rhodanammoniumlösung, 3,16 *ccm* Salzsäure (D 1,19) und zu diesem Gemisch so viel n-Ferrichloridlösung gibt, daß die Farbe der der

---

[1]) Journ. Ass. Off. Agr. Chem. **16**, 226 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 596 (1933). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **82**, 383 (1930). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 320 (1934). — [4]) Compt. rend. **169**, 138 (1919); vergl. diese Ztschrft. **75**, 147 (1928). — [5]) New York Agr. Exp. Sta. Bull. **19** (1912). — [6]) Biochem. Ztschrft. **64**, 422 (1914); vergl. diese Ztschrft. **58**, 191 (1919). — [7]) Journ. Americ. Chem. Soc. **39**, 2506 (1917); durch Chem. Zentrbl. **89**, I, 571 (1918). — [8]) Journ. Americ. Chem. Soc. **48**, 724 (1926); vergl. diese Ztschrft. **95**, 220 (1933). — [9]) Journ. Agr. Sci. **22**, 755 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 1142 (1933). — [10]) Ind. Eng. Chem. **24**, 80 (1932).

unbekannten Mischung gleicht. Dann berechnet sich der %-Gehalt an Phytinphosphor aus der Gleichung: % Phytinphosphor

$$= \frac{ccm \text{ n-Ferrichloridlösung (Muster-Blindversuch)} \times g \text{ Eisen je } ccm \times 1{,}19 \times 100}{\text{Gewicht des Musters}}$$

Die Verfasser sind noch nicht davon überzeugt, daß der Faktor 1,19 richtig ist. Ein Verblassen der Farbe während der langen Filtrationszeit von 1 Stunde konnte nicht beobachtet werden. In einer Reihe von Analysen nach der Methode von Heubner und nach dem Verfahren der Verfasser wichen die Resultate im Mittel um 0,007 *g* Phytinphosphor je 100 *g* Muster voneinander ab. Bestimmungen des Phytinphosphors in Hafer, Gerste, Roggen, Weizen und rohem Calciumphytat zeigten gute Übereinstimmung in Doppelanalysen, die Methode ist also auch für andere Ausgangsmaterialien brauchbar. Färbende Substanzen, wie sie öfters in Pflanzenauszügen vorkommen, stören nach den Erfahrungen der Verfasser das Erkennen des Endpunktes nicht. Die durch Ferrirhodanid erzeugte Farbe erreicht ein Absorptionsmaximum von 420 λ.

K. Fresenius.

Über den örtlichen Nachweis und die quantitative Bestimmung von Chlorophyll in Pflanzenteilen (nach Versuchen von K. Heidrich) berichten S. Hilpert und H. Hofmeier[1]). Bei der Behandlung von Pflanzenteilen mit einer wäßrigen Lösung von schwefliger Säure wurde beobachtet, daß ganz vergilbte Blätter oder Stengel wieder grün wurden. Es wurde ermittelt, daß dies nur bei Gegenwart von Kupfer eintritt und wahrscheinlich auf Bildung von Kupferphäophytin zurückzuführen ist, soweit man aus dem wenig charakteristischen Spektrum schließen kann. Die Farbe tritt deshalb intensiv hervor, weil durch Behandlung mit schwefliger Säure, die bekanntlich, wenn sie weit genug getrieben wird, zur Freilegung der Cellulose führt, die gelben Farbstoffe neben anderen Bestandteilen entfernt werden. Da weder Chlorophyll noch das Kupferphäophytin dabei gelöst wird, so zeigt das letztere den Platz an, an dem sich vorher das Chlorophyll befunden hat; man kann also verdecktes Chlorophyll z. B. in den Knoten vollkommen gelber Strohhalme noch nachweisen. Zur quantitativen Bestimmung solchen Chlorophylls hat man das mit schwefliger Säure behandelte Material zu trocknen, mit Petroläther auszuziehen, um die letzten Reste gelber Farbstoffe zu entfernen, und dann das Chlorophyll in Alkohol oder Aceton zu lösen. Nach R. Willstätter wird das Chlorophyll von den gelben Farbstoffen durch Verseifen und Überführen in alkalische Lösung abgetrennt; in dieser Lösung wird der Farbvergleich angestellt. — *Um das Chlorophyll lokal nachzuweisen*, werden die Pflanzenteile mit einer etwa 5%igen wäßrigen Lösung von schwefliger Säure und etwas Kupfersalz im Einschlußrohr oder in einer Messingbombe je nach dem Material 1—2 Stunden im Wasserbad auf 100° C erhitzt Zwar gibt meist die Metallwand genügend Kupfer ab, aber sicherheitshalber setzt man noch einige Tropfen verdünnter Kupferacetatlösung zu. Die eingeschlossenen Mengen von

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **66**, 1443 (1933).

Chlorophyll oder dessen Abbauprodukte treten dann als intensiv grüne, etwa stecknadelkopfgroße Punkte hervor. — *Zur quantitativen Bestimmung* bedient man sich kleiner Bombenrohre von der Größe eines Reagensglases und wendet 0,1—0,3 *g* feingeschnittenen Materials an; nach der Behandlung filtriert man das Material von der gelben Lösung ab, wäscht mit Wasser, trocknet bei 50° C und zerreibt fein unter Zugabe von Sand, extrahiert zunächst auf einem Büchnertrichter zur Entfernung der Reste gelber Farbstoffe mit 10—15 *ccm* 40%igem Aceton und löst dann mit 100%igem Aceton die Kupferverbindung heraus, füllt das Filtrat zur colorimetrischen Bestimmung mit Alkohol je nach der Intensität der Färbung auf 25 oder 50 *ccm* auf und mißt im Pulfrich-Stufenphotometer in einer Schichtdicke von 30 *mm*. Für die Auswahl des geeigneten Filters wurde aus jungen Weizenpflanzen, deren Chlorophyllgehalt nach Willstätter bestimmt worden war, nach obiger Methode eine Lösung der Kupferverbindung hergestellt, die eine 3,7 *mg* Chlorophyll entsprechende Menge in 100 *ccm* enthielt; von dieser Lösung wurde mit dem Stufenphotometer die Durchlässigkeitskurve in 10 *mm* Schichtdicke aufgenommen und danach das Filter S 61 für die Messung ausgewählt, bei dem die Helligkeitsunterschiede gut zu erkennen sind. Aus gleichem Material wurde nach Willstätter eine Lösung von Chlorophyllinkalium hergestellt, ebenfalls mit einem Gehalt von 3,7 *mg* Chlorphyll in 100 *ccm*, dann wurde die Durchlässigkeitskurve aufgenommen, wobei das Filter S 61 gut brauchbar war. Es zeigte sich, daß die Durchlässigkeit für die Kupferverbindung meist geringer ist als für Chlorophyllinkalium, mithin ist die Kupfermethode empfindlicher als die Willstätter-Methode; die Extinktionskoeffizienten sind dabei proportional den angewendeten Mengen. K. Fresenius.

Eine neue Methode zur Bestimmung sehr kleiner Mengen Aluminium in komplexen Medien und ihre Anwendung auf Vegetabilien hat P. Meunier[1]) veröffentlicht. Nach kurzer Übersicht über bisher angewendete Methoden, welche die Eigenschaft der Aluminiumverbindungen, mit gewissen Farbstoffen Lacke zu bilden, benutzen und nach Kritik dieser Methoden geht Meunier auf eine sehr empfindliche Aluminiumreaktion ein, die von A. Pinkus und F. Martin[2]) angegeben worden ist: Bildung eines kolloidalen Niederschlags durch Zugabe von Kupferron (Ammoniumsalz des Nitrosophenylhydroxylamins) zu verdünnten Aluminiumlösungen. Im gleichen Jahr haben L. de Brouckère und E. Belcke[3]) ein Verfahren der opakimetrischen Bestimmung des Aluminiums beschrieben, das sich auf diese Reaktion gründet; sie benutzen nur einfache Aluminiumlösungen, doch geben sie an, daß selbst große Mengen Zink und Nickel nicht stören. Um die Anwendung dieser Reaktion zu verallgemeinern, mußte festgestellt werden, welche Bedingungen bei der Fällung eingehalten werden müssen, ferner mußte eine bequeme Methode zur Ausschaltung der störenden Metalle gefunden werden.

[1]) Compt. rend. **199**, 1250 (1934). — [2]) Journ. de chim. physique **24**, 83 (1927); vergl. diese Ztschrft. **80**, 97, 101 (1930). — [3]) Bull. soc. chim. Belg. **36**, 288 (1927).

a) *Der Al-Niederschlag* ist kolloidal, wenn die Verdünnung $1:10^5$ erreicht wird, und hört auf, sich zu bilden, unter $1:10^7$ (Grenze der Empfindlichkeit), er bildet sich nur in Lösungen mit einem p_H-Wert 2,0—5,0 in salzsaurem, essigsaurem oder citronensaurem Medium. Mit Chloroform läßt er sich ausschütteln. Geschieht dies 10 Minuten nach Zusatz von Kupferron zur Aluminiumlösung, so erhält man nach dem Stehenlassen eine wäßrige Flüssigkeit, die selbst nach neuem Zusatz von Reagens klar bleibt, woraus hervorgeht, daß nach 10 Minuten der ganze Niederschlag gebildet ist. Diese Zeit wird durch Gegenwart von PO_4'''-Ionen etwas heraufgesetzt, arbeitet man in wäßriger Lösung, so vergrößert sich die Körnung innerhalb 20—50 Minuten entsprechend der Konzentration des Elektrolyten, so daß sie dem Grad der Undurchsichtigkeit des gestörten Mediums entspricht. Um nun die opakimetrische Messung auszuführen, muß man bestimmen: 1. den Grenzwert des Maximums an Undurchsichtigkeit an der Ausflockungsschwelle des Kolloids nach der Vorschrift von A. Boutaric[1]), 2. die Grenzen der Konzentrationen fremder Elektrolyte, deren Undurchsichtigkeitsmaximum nur eine Funktion des Gehaltes an dem quantitativ bestimmten Körper ist. Der p_H-Wert soll für Aluminium zwischen 2,5 und 4,5 liegen, die Konzentration an H_3PO_4 kleiner als 0,01 n sein. Diese Regeln gelten allgemein für zahlreiche opakimetrische Bestimmungen. Sie allein gestatten die große Genauigkeit zu erreichen, die heute die Anwendung photoelektrischer Zellen verspricht.

b) *Entfernung von Eisen, Kupfer, Titan* usw. In saurem Medium, bei einem p_H-Wert unter 2,0, werden die genannten Metalle mit Kupferron niedergeschlagen, während Aluminium nicht ausfällt. Die gebildeten Niederschläge sind in organischen Lösungsmitteln leicht löslich, was bisher analytisch nicht ausgenutzt worden ist. Meunier nimmt Eisen, Kupfer und Titan aus einer 10% Salzsäure enthaltenden Lösung, die mit Kupferron im Überschuß versetzt worden ist, heraus. Die überstehende Flüssigkeit gibt keine Reaktion mit Rhodan oder Ferrocyanid mehr, die Abscheidungsart hat auch den Vorteil, daß die zu analysierende Flüssigkeit nicht weiter verdünnt wird. Um nun Aluminium im Pflanzenmaterial zu bestimmen, verfährt man wie folgt: Die Asche von 0,5—1,0 *g* trocknen Vegetabilien wird in etwa 10 *ccm* 0,6 n-Salzsäure gelöst, die filtrierte Lösung in einem Dekantiergefäß von 50 *ccm* Inhalt mit einer wäßrigen 5%igen Kupferronlösung behandelt, bis ein weißer Niederschlag entsteht und bestehen bleibt. Man löst die Niederschläge in Chloroform, indem man 2mal mit je 10 *ccm* Chloroform ausschüttelt, und zieht nach dem Abscheiden die Chloroformschicht ab. Die klare wäßrige Schicht wird in einen 50 *ccm*-Meßkolben übergeführt, mit 5 *ccm* 20%iger Lösung von Ammoniumacetat und 0,5 *ccm* Kupferronlösung versetzt, mit destilliertem Wasser auf 50 *ccm* aufgefüllt und einige Sekunden umgeschüttelt. Nach 20—30 Minuten mißt man die Undurchsichtigkeit des Gemisches mit dem Spektrophotometer von Fery oder besser mit einem photoelektrischen Opakimeter, das man mit einer titrierten Alu-

[1]) Journ. de Pharm. et de Chim. 7, 395, 461 (1928).

miniumlösung eicht, sodaß es leicht ist, aus der Messung die gesuchte Aluminiummenge abzuleiten. Es wurden so mit 5% Genauigkeit noch 0,01—0,06 von zu 1 *g* getrockneten Pflanzenteilen zugesetzten Aluminiums wiedergefunden. Die Resultate des Verfassers wurden von G. Bertrand und Frau Levy[1]) auf gewichtsanalytischem Wege bestätigt. K. Fresenius.

Eine Vorschrift zur Bestimmung von Molybdän in Pflanzen und Böden gibt K. E. Stanfield[2]), angeregt durch die Beobachtung, daß Pflanzen, die auf molybdänhaltigen Böden der Kreideschiefer- und Nachkreideschieferformationen wachsen, vergiftend auf das damit gefütterte Vieh wirken; die Vergiftungserscheinungen ähneln denen, die bei Selen beobachtet wurden. Zum Studium dieser Erscheinungen mußten die üblichen Verfahren der Molybdänbestimmung den Untersuchungsobjekten (Pflanzen und Böden) angepaßt werden, besonders mußten Spuren von Molybdän neben großen Mengen anderer, häufig vorkommender Elemente bestimmt werden. Der Gang der Analyse einer Substanz, in der kaum mehr als 1 *mg* Mo in 100 *g* Substanz zu vermuten ist, wird wie folgt vorgeschrieben: Etwa 100 *g* des lufttrocknen Musters werden mit konz. Schwefelsäure angefeuchtet, der Säureüberschuß wird durch Erwärmen verjagt; man glüht hierauf langsam unter gelegentlichem Umrühren in einem elektrisch geheizten Muffelofen zweckmäßig unter 500—550° C, zieht die Asche mit verdünnter Salzsäure aus, filtriert und erwärmt den Rückstand 1 Stunde lang auf dem Dampfbad mit einer Mischung von Salz- und Salpetersäure. Man verdünnt mit Wasser, filtriert, wäscht sorgfältig mit Wasser aus und entfernt den farblosen, kieselsäurehaltigen Rückstand, dampft die Filtrate und Waschwässer der letzten Behandlung zur Entfernung der Salpetersäure zur Trockne, nimmt den Rückstand mit verdünnter Salzsäure auf und vereinigt die saure Lösung mit den oben erhaltenen Salzsäureauszügen. Ist Wolfram anwesend, so setzt man 5 *g* Weinsäure zu, macht mit Ammoniak stark alkalisch und sättigt mit Schwefelwasserstoff. Das braune Molybdäntrisulfid fällt man durch vorsichtiges Eingießen der alkalischen Lösung in einen Überschuß von 6 n-schwefliger Säure (oder 6 n-Salzsäure, falls erhebliche Mengen Ca vorhanden sind) und erhitzt zum Kochen, um den Niederschlag zum Gerinnen zu bringen. Wird Gegenwart von Vanadin vermutet, so wird das Molybdän vanadinfrei gefällt, indem man die schwach saure Lösung mit Schwefelwasserstoff sättigt und in einer in kochendes Wasser eingesetzten Druckflasche ½ Stunde lang erhitzt. Der abfiltrierte Molybdäntrisulfidniederschlag wird mit kaltem gesättigten Schwefelwasserstoffwasser gewaschen und wieder gelöst, indem man durch das Filter wiederholt eine warme Mischung von 1 Teil 6 n-Salzsäure und 1 Teil konz. Salpetersäure aufgießt. Filtrate und Waschwässer verdampft man zur Trockne, nimmt den Rückstand mit 1 oder 2 Tropfen konz. Salpetersäure auf, verdampft eben wieder zur Trockne (um das Molybdän in den 6 wertigen Zustand überzuführen)

[1]) Compt. rend. **192**, 525 (1931). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 273 (1935).

und nimmt endlich in Wasser und 0,5 *ccm* 6 n-Salzsäure auf. Identitätsreaktionen zum Nachweis des Molybdäns: a) Wenige Krystalle Kaliumäthylxanthogenat werden mit der schwach sauren Lösung, die 0,001 *mg* Mo oder mehr enthält, verrührt: es entsteht eine deutliche Rosafärbung. b) 1 Tropfen eines passenden Reduktionsmittels, wie etwa Zinnchlorür- oder Natriumthiosulfatlösung, wird mit der fraglichen Flüssigkeit verrührt, um etwaiges Ferrisalz (das die Reaktion stören würde) und das 6wertige Molybdän zu reduzieren. Dann bewirkt der Zusatz eines Tropfens NaCNS- oder KCNS-Lösung eine Rotfärbung, die 0,001 *mg* Molybdän leicht nachweist. Deutet der Molybdänniederschlag auf 5 *mg* Mo oder mehr, so bestimmt man das Molybdän gravimetrisch als Bleimolybdat. Man macht die fragliche Lösung oder einen aliquoten Teil mit Ammoniak alkalisch, erhitzt zum Sieden, um Verunreinigungen von Eisen und Tonerde auszufällen, filtriert, säuert mit Salzsäurelösung eben an, setzt 5 *ccm* Eisessig und 25 *ccm* 25%ige Ammonacetatlösung zu, erhitzt zum Kochen und fällt das Molybdän durch tropfenweisen Zusatz von 5 *ccm* 4%iger Bleiacetatlösung; ein großer Bleiacetatüberschuß, der zur Bildung von Bleisulfat und damit zu zu hohen Resultaten führen könnte, ist zu vermeiden. Man läßt die Lösung ½ Stunde eben unter dem Siedepunkt auf einer heißen Platte stehen, damit der Niederschlag ausflocken kann, und stellt dann zum Absetzen über Nacht beiseite, filtriert durch einen Goochtiegel, wäscht das Bleimolybdat mit heißem Wasser oder, wenn der Niederschlag groß ist, mit 2—3%iger Ammonacetatlösung, glüht bei schwacher Rotglut, kühlt ab und wägt. Der Faktor zur Umrechnung auf Mo ist 0,2614.

Bei Pflanzenanalysen, bei denen es sich meist um Mengen von unter 0,5 *mg* Mo in 100 *g* Substanz handelt, ist die bequemere und genauere Methode die colorimetrische. Man benutzt einen aliquoten Teil der Lösung, die 0,5 *ccm* 6 n-Salzsäure enthält, behandelt ihn mit 1 *ccm* n-Kaliumrhodanidlösung und 2 *ccm* n-Zinnchloridlösung und extrahiert sogleich mit Butylacetat. Eine genügende Menge dieses Lösungsmittels wird schon vorher mit Zinnchlorür und Kaliumrhodanid geschüttelt und von der wäßrigen Lösung getrennt, um gebrauchsbereit zu sein. Da die Farbe in einer wäßrigen Lösung im Verhältnis zur Menge der anwesenden Säure in wachsendem Maße unbeständig ist, so nimmt man gleiche Mengen (oder setzt 0,5 *ccm* 6 n-Salzsäure zu, sowohl zum Standardmuster als zur fraglichen Lösung). Annähernd die Hälfte des Gesamtbutylacetats wird bei der ersten Extraktion verbraucht; dann wird bei drei oder vier folgenden Extraktionen mit kleineren Mengen gearbeitet, bis diese ganz farblos werden. Das Gesamtvolumen der Extraktionslösungen schwankt schließlich zwischen 5 *ccm* für 0,001 *mg* Molybdän bis zu 25 *ccm* für 10 *mg* Molybdän. Eine geringe Trübung durch Wasser kann durch Zugabe weniger Tropfen Alkohol weggenommen werden. Eine Vergleichsfärbung wird hergestellt, indem man ein entsprechendes Volumen einer bekannten Molybdänlösung, etwa Ammoniummolybdatlösung, ebenso behandelt wie die fragliche Lösung; um recht genaue Resultate zu erhalten, soll die Konzentration der Standardlösung und die der zu unter-

suchenden Lösung möglichst gleich sein; man löst z. B. 2,0425 *g* Ammoniummolybdat in Wasser zu 1 *l*: 1 *ccm* dieser Lösung entspricht 1 *mg* Mo; durch Verdünnen stellt man dann Lösungen mit 0,1, 0,01 und 0,001 *mg* Mo je *ccm* her. Die gefärbten Auszüge der zu untersuchenden und der Vergleichslösung werden mit Butylacetat auf gleiches Volumen gebracht. Ihre Konzentration wird in einem Bausch-Lomb-Colorimeter bestimmt. Die Fehler bei Bestimmungen der geringen Mengen von 0,001—10,00 *mg* Molybdän betrugen im Mittel 4,6%, während nach der Fällungsmethode der Mo-Gehalt zu 95% gefunden wurde.

Zur Bestimmung des Molybdäns in Böden müssen größere Mengen Untersuchungsmaterial angewendet werden; etwa 200 *g* des Bodens werden, mit verdünnter Salzsäure bedeckt, 24 Stunden auf dem Dampfbad erwärmt, filtriert und ausgewaschen, der Rückstand wird wiederholt in gleicher Weise mit einer Salzsäure-Salpetersäure-Mischung behandelt, bis er farblos ist. Dann verjagt man die Salpetersäure durch Eindampfen, vereinigt die Auszüge und fällt das Molybdän als Sulfid wie beschrieben. Wegen der großen Menge der durch die Säuren gelösten Substanzen ist eine Wiederholung der Molybdänfällung nötig. Auf diese Weise ließ sich colorimetrisch als geringste Menge ein Molybdängehalt von 0,001 *mg* feststellen, während gravimetrisch die unterste Grenze bei 5,0 *mg* liegt.

K. Fresenius.

Einen Bericht über Ligninbestimmung bei tiefen Temperaturen und die völlige Hydrolyse von Stroh bringen R. S. Hilpert und E. Littmann[1]). Die Verfasser haben bei Einwirkung von Schwefelsäure auf gelöste Zucker[2]) Niederschläge erhalten, die Lignin vortäuschen können; es hat sich herausgestellt, daß diese Fällungen mit der Temperatur abnehmen, ja in manchen Fällen ganz ausbleiben können; sie haben sich als Kohlenhydrate erwiesen, die sich von der Cellulose durch einen geringeren Wassergehalt unterscheiden und etwa der Formel $2C_6H_{10}O_5 . H_2O$ entsprechen. Besonders auffallend verhält sich ungebleichter Natronzellstoff, der, nach den üblichen Methoden bestimmt, etwa 6% Lignin enthält, aber sich bereits bei +6° C völlig in Schwefelsäure lösen läßt. Versuche mit Stroh zeigten, daß bei 0° C noch Dunkelfärbung auftritt, also empfindliche Kohlenhydrate angegriffen werden; nach der gewöhnlichen Methode, durch Verdünnen und Aufkochen, wurden bis 16% Niederschläge, Gemische aus Lignin und Kohlenhydraten erhalten; bei — 10° C wurde mit 72%iger Schwefelsäure fast alles gelöst bis auf geringe, aus Asche bestehende Reste. Wurde dann die Lösung verdünnt, so schieden sich wechselnde Mengen flockiger Substanz ab, nach der Zusammensetzung offenbar Kohlenhydrate von obiger Formel, entweder Zwischenprodukte vom Abbau der hochmolekularen Zellsubstanz oder deren Bestandteile, die sich in Säure lösten und beim Verdünnen ausfielen; mithin enthält das Stroh keine größeren Mengen von Substanzen vom Ligningharakter. Um nachzuweisen, ob Strohsubstanz ausschließlich zu den ligninfreien Kohlenhydraten zu rechnen ist, muß man neben

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **68**, 16 (1935). — [2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **67**, 1551 (1934).

dieser Beobachtung des Einflusses der Temperatur bei der Reaktion mit Schwefelsäure den Umstand anführen, daß die Strohlignine die gleiche Zusammensetzung haben wie die Zuckerlignine. Die Empfindlichkeit von Stroh gegen Schwefelsäure ist größer als die der Fructose, die bisher als die empfindlichste aller Monosen betrachtet wurde; falls also nicht eine besondere Bindung in der Polyose die Empfindlichkeit der Zucker gegen Säure erhöht, so ist anzunehmen, daß im Stroh noch bisher nicht bekannte Kohlenhydrate vorkommen; also ist für eine typisch verholzte Substanz nachgewiesen, daß sie frei von Lignin im bisherigen Sinne ist.

Zur Hydrolyse von Stroh wird 1 *g* feingeschnittenes, mit Alkohol-Benzol extrahiertes Roggenstroh in 100—200 *g* auf 10° C abgekühlte Schwefelsäure von 72% H_2SO_4 eingetragen, die durch einen rasch rotierenden Flügelrührer dauernd durchgewirbelt wird. Die Säure färbt sich sofort honiggelb und wird deutlich viscos; das Stroh geht innerhalb weniger Stunden in Lösung, doch wurde meist 24 Stunden lang behandelt, wonach nur noch die Mineralbestandteile, die, wie auch bei der Veraschung, die äußere Form der Strohteile behielten, in der Lösung schwimmen. Dann wurde — immer noch bei tiefer — 5° C nicht übersteigender Temperatur — durch ein gekühltes Quarzfilter in eine in einer Kältemischung befestigte Saugflasche filtriert. Die Lösung blieb bei dieser Temperatur hellgelb, während sie sich bei 0° C schon dunkel färbte. Der Boden der Flasche blieb bei dieser Temperatur mit Eis bedeckt, so daß auch beim Verdünnen eine Erwärmung vermieden wurde. Ein sich abscheidender weißlicher, flockiger Niederschlag wurde abzentrifugiert, bis zum Verschwinden der Schwefelreaktion (Heparprobe) mit Wasser ausgewaschen und im Vakuum getrocknet; die, wenn auch dunkel gewordene Substanz wurde der Elementaranalyse unterworfen. Die aschefreie Substanz zeigte die obige Zusammensetzung $2\,C_6H_{10}O_5\,.\,H_2O$. K. Fresenius.

Holz. Über die Wirkung der Vorbehandlung des Holzes für die Ligninbestimmung: Bestimmung des Methoxyls in Holz haben G. J. Ritter und J. H. Barbour[1]) gearbeitet. Die Vorbehandlung soll bewirken, daß der Ligninrückstand möglichst wenig durch Fremdkörper verunreinigt ist. Von den störenden Substanzen wird besonders Catecholgerbsäure erwähnt; die von den Verfassern vorgeschlagene Methode zu ihrer Entfernung ist aber doch vielleicht unzureichend, wenn noch andere störende Beimengungen in ungewöhnlicher Menge vorhanden sein sollten. Die Methode beruht auf der Tatsache, daß Catecholtannin, welches bei der Benzol-Alkohol- und Heißwasser-Vorbehandlung, wie sie früher für amerikanische Hölzer Vorschrift war, unvollkommen löslich ist, gelöst wird, wenn man das Holz vorher mit 95%igem Alkohol behandelt. Werden tanninfreie Hölzer analysiert, so ist solche Vorbehandlung in der Tat überflüssig, ist aber die Abwesenheit von Tannin nicht sicher, so ist diese Behandlungsweise eine Sicherheitsmaßregel. Die Methode empfiehlt drei extrahierende Vorbehandlungen

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 238 (1935).

des Holzes: 1. Extraktion mit Alkohol zur Entfernung der Tannine, 2. Extraktion mit Alkohol-Benzol zur Entfernung von Harz, Ölen, Fetten und Wachsen. 3. Extraktion mit heißem Wasser zur Entfernung der übrigen wasserlöslichen Anteile; mikroskopisch kann man feststellen, daß nach solcher dreifacher Behandlung der Inhalt der Zellräume bis auf kleine Fetzen und Stoffreste verschwunden ist, also die Entfernung der sichtbaren Extraktivstoffe vollkommen ist. Wird der nun verbleibende Rückstand zur Lösung des Cellulosematerials mit 72%iger Schwefelsäure behandelt, so verbleibt das Lignin als fester, unlöslicher Rückstand.

Einzelheiten der Methode: Etwa 2 *g* lufttrocknes Holz in Form von Sägespänen [60—80 oder 80—100-Maschensieb (englisch)] werden in einen tarierten Alundumtiegel genau abgewogen; das Material wird 4 Stunden im Soxhletapparat mit 95%igem Alkohol, dann weitere 4 Stunden mit Alkohol-Benzol (1:2) extrahiert, das Lösungsmittel durch Absaugen entfernt, der Rückstand zur Entfernung des Benzols unter Absaugen mit Alkohol ausgewaschen und dann 3 Stunden mit 400 *ccm* heißem Wasser im Heißwasserbad extrahiert, abfiltriert, mit heißem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Der Trockenrückstand wird in ein weites, mit Glasstopfen verschließbares Wägeglas übergeführt, mit 25 *ccm* 72%iger Schwefelsäure bei 20° C gut gemischt und bei dieser Temperatur zwei Stunden lang stehengelassen. Das Reaktionsprodukt wird in einen Erlenmeyerkolben übergeführt, mit Wasser zu einer 3%igen Säurelösung verdünnt, 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht, der Rückstand abfiltriert, mit heißem Wasser säurefrei gewaschen, getrocknet und gewogen. Der Ligningehalt wird auf das bei 105° C getrocknete Holz berechnet. Falls eine Korrektur für den Aschengehalt wünschenswert erscheint, wird das Lignin in eine Platinschale übergeführt und der Aschengehalt in üblicher Weise bestimmt. Die Verfasser haben eine Reihe von Hölzern, besonders Catecholtannin enthaltende, untersucht und versucht, aus den Methoxylzahlen des sich ergebenden Lignins dessen Reinheit festzustellen; es zeigt sich, daß mit der Mangelhaftigkeit der Extraktion der scheinbare Ligningehalt steigt und der Methoxylgehalt des gewonnenen Lignins sinkt, eine Folge der ungelösten Verunreinigungen. Da nun aber auch die Verunreinigungen und die Holocellulose Methoxylgruppen enthalten, so beeinträchtigen diese, wenn auch geringen Mengen die Klarheit der Resultate; es ist daher nötig, bei genauen Bestimmungen neben dem Lignin die Holocellulose und etwaige methoxylhaltige Verunreinigungen besonders zu bestimmen, ehe man aus der Methoxylbestimmung den Ligningehalt berechnet.

Die Untersuchung von gefärbtem Holz auf Brennbarkeit hat C. A. Lobry de Bruyn[1]) fortgesetzt. Die Brennbarkeit des ungefärbten Holzes wird durch Anbringung leicht brennbarer Lacke, wie des nicht pigmentierbaren Öllacks, erhöht. Bei Anstrichen mit pigmentierten Ölfarben ist die Brennbarkeit geringer als bei ungestrichenem Holz, wenn das Pigment nicht brennbar ist. Mit Aluminium pigmentierte

[1]) Verfkroniek **7**, 135, 165 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 2772 (1934).

Farben besitzen größere Brennbarkeit als mit Zinkweiß usw. hergestellte. Mit einigen Kunstharzlacken werden günstige Ergebnisse hinsichtlich der Brennbarkeit erhalten; die Brennbarkeit von Bitumenfarben war geringer als die Zusammensetzung erwarten ließ. Die Brennbarkeit von pigmentierten Nitrocellulosefarben zeigt wenig Unterschied gegenüber Ölfarben, die von Acetylcelluloselacken nur wenig gegenüber Nitrolacken. Von den Brandschutzfarben sind die mit Wasserglas am wirksamsten; einige Handelsprodukte erwiesen sich aber als unwirksam. Die Kombination von Wasserglasgrundfarbe mit ölhaltiger Deckfarbe liefert ein ziemlich günstiges Ergebnis auf Holz, ein etwas besseres noch die Kombination der gleichen Grundfarbe mit Chlorkautschuk enthaltender Deckfarbe. Die Brennbarkeit letzterer Farben ist geringer als die der Ölfarben, führt aber ohne Wasserglasgrundfarbe nicht zu einem guten Schutz des Holzes.

Die chemische Analyse des Holzes und ihre Bedeutung für die Bewertung dieses Rohstoffes in der chemischen Industrie erörtern J. Wiertelak und R. Schillak[1]). Sie gehen auf die Frage der Verwendbarkeit für verschiedene Holzarten in der Industrie ein und bringen eine Reihe von Holzanalysen: Das Holz von Southern Pine ergab: Wasser 3,18%, Asche 0,43%, Natronlaugenextrakt 49,86%, Ätherextrakt 34,28%, Alkohol-Benzolextrakt 40,0%, Alkohol-Benzol-Wasserextrakt 42,75%, Cellulose nach Cross und Bevan 35,02%, Lignin 17,27%, Pentosane 5,65%, O . CH_3 3,0%, O . CH_3 im Lignin

Analysen von	Ochroma lagopus	Aspidosperma polyneuron
Wasser	17,05 %	8,92 %
Asche	2,01 %	0,21 %
Kaltwasser-Extrakt	—	2,82 %
Heißwasser-Extrakt	—	3,84 %
Natronlauge-Extrakt	21,67 %	12,83 %
Äther-Extrakt	0,77 %	0,53 %
Alkohol-Benzol-Extrakt	1,99 %	5,39 %
Cellulose nach Cross u. Bevan	55,39 %	50,9 %
Lignin	20,48 %	27,32 %
Pentosane	19,87 %	15,43 %
Scheinbare Dichte	unter 0,1 %	—

Beide Analysen sind typisch für Laubhölzer.

2,46%. Das Holz ist ungeeignet für die Papierfabrikation, eignet sich aber besonders gut für die trockne Destillation. Das für Zigarrenkistenfabrikation verwendete Zedernholz von Thuja plicata D. Don. ergibt (nach Extraktion mit Äther) 16,65% Alkoholextrakt, der hauptsächlich aus Zedernöl besteht und gibt an kaltes Wasser 11,17%, an heißes Wasser

[1]) Przemysl Chem. 18, 52 (1934); durch Chem. Zentrbl. 105, II, 2314 (1934).

noch 8,44%, an Petroläther 0,72%, an Äther 2,94%, an Benzol-Alkohol 22,25% ab; dagegen ist das Zedernholz von Chamaecyparis nootkatensis erheblich ärmer an ätherischen Ölen und anderen Extraktivstoffen.

K. Fresenius.

Eine qualitative Reaktion zum Nachweis von sulfoniertem Lignin[1]) beschreibt A. Tingle[2]). Sulfitabfallauge ist ein wichtiges technisches Handelsprodukt, dessen Nachweis in den allerverschiedensten Materialien oft sehr erwünscht ist. Der Verfasser hat schon früher die folgende bequeme Methode benutzt, die sich zwar auf ältere Erfahrungen stützt, aber noch nirgends schriftlich niedergelegt worden ist: Man löst in etwa 10 *ccm* einer filtrierten wäßrigen Lösung des Untersuchungsobjektes 0,5 *g* Kaliumchlorat, kühlt ab und säuert sorgfältig mit 10 oder mehr *ccm* Salzsäure (D 1,2) an; beim Erwärmen und bei Gegenwart eines Ligninsulfonats (dem charakteristischen Bestandteil von Sulfitablauge) entwickelt sich eine deutliche Orangerotfärbung. Ist eine genügende Menge Ligninsulfonat vorhanden, so scheidet sich allmählich eine orangerote feste Masse von gummiartiger Beschaffenheit ab; zugleich tritt eine erhebliche Gasentwicklung ein. Die Rotfärbung ist leicht von der gelben Farbe zu unterscheiden, die durch die Reaktion zwischen Kaliumchlorat und Salzsäure allein entsteht. Die bei der Reaktion gebildete unlösliche Chlorverbindung scheint die schon von H. Seidel und L. Hanak[3]) und auch späteren Forschern beobachtete zu sein. K. Fresenius.

Holzkonservierung. Chemische Studien über Holzkonservierung teilt R. R. Williams[4]) mit. Er erörtert insbesondere die Frage des Angriffs durch Schädlinge und bespricht die Einflüsse, die auf Holz, wie es für Pfähle, Schwellen, Ankerhölzer, Grubenhölzer, namentlich aber für Telegraphenstangen verwendet wird, zerstörend einwirken; über der Erde Sonne, Wind, Regen, an der Erde Feuchtigkeit, Pilzsporen, in der Erde Bodenfeuchtigkeit und Insektenlarven, und die Art, diesen zerstörenden Einflüssen durch Imprägnieren entgegen zu arbeiten, die Methoden, diese Imprägnierungsflüssigkeiten anzuwenden, Behandeln in offenen Gefäßen bei Atmosphärendruck, in geschlossenen Gefäßen im Vakuum oder unter hohem Druck, Behandeln des Holzes in seiner Gesamtlänge oder nur an dem unteren, in den Boden zu versenkenden Teil; es werden die verschiedenen Arten der Imprägnierungsflüssigkeiten erwähnt, besonders das Steinkohlenteeröl vom Siedepunktbereich von 200—360° C, das sogenannte Kreosotöl. Besondere Aufmerksamkeit wird der Eindringungstiefe in das Holz zugewendet, welche sich nicht nur mit der Länge der Behandlungsdauer, sondern auch mit der Wachstumsdichte des Holzes ändern kann, so daß manche Hölzer sich leicht vollständig gleichmäßig tränken lassen, während andere im Inneren ungetränkte Zonen aufweisen, die dann den zerstörenden Einflüssen unterliegen können. Es wird ferner darauf hingewiesen, daß

[1]) Für Lignin wird auch der Ausdruck Lignon gebraucht. Siehe W. Fuchs, Die Chemie des Lignins, S. 283 (1926). — [2]) Analyst **60**, 86 (1935). — [3]) Mitt. Techn. Gew. Mus. Wien **7**, 283 (1897); Journ. Soc. Chem. Ind. **17**, 596 (1898). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 308 (1934).

das Klima des Landes eine Rolle spielt, daß in Zentraleuropa mit ganz anderen Einflüssen zu rechnen ist, wie z. B. in subtropischen Ländern. Aufgabe der chemischen Forschung ist es daher, sowohl den Grad der Imprägnierung, als auch die Verteilung des Tränkmittels in einem Holz festzustellen, das Geschehen während der Zeit der Verwendung, das Schicksal des Tränkmittels während dieser Zeit zu verfolgen und auch der Qualität des Imprägnierungsmittels größte Aufmerksamkeit zuzuwenden, da diese im Laufe der Zeiten außerordentlichen Schwankungen unterworfen war. Die Maßnahmen, die sich aus den angeführten Gesichtspunkten für die Probenahme ergeben, werden erörtert. Der Verfasser hat maschinelle Verwitterungsverfahren angewendet, um künstlich die Einflußfaktoren der Wirklichkeit, den Einfluß der einzelnen Faktoren auf Holzproben der Wirklichkeit entsprechend nachzuahmen, so daß Prüfungen in wenigen Stunden oder Tagen ausgeführt werden können. Besondere Aufmerksamkeit wendet Williams der Probenahme zu: er hat einen besonderen konischen Bohrer konstruiert, mit dessen Hilfe er aus einem Holzstamm einen keilförmigen Bohrkern herausholen kann, der, wenn man sorgfältig alle Bohrspäne sammelt und Verluste (etwa durch einen Windstoß verursacht) vermeidet, ein einwandfreies Durchschnittsmuster darstellt, besonders wenn man ein vergrößertes Muster nimmt und ein angemessenes Stück des Cylinders dazu herausschneidet; er beschreibt ein besonderes Instrument mit hobelartiger Schneidevorrichtung zur Herstellung des keilförmigen Ausschnitts. Er analysierte zum Vergleich folgende Probestücke: 1. Keilstücke, aus dem Stamm bis zur Mitte von verschiedenen Seiten her herausgeschnitten und gehobelt; 2. cylindrische Bohrkerne, 3. mathematisch genaue Stammstücke, 4. mit dem beschriebenen Keilbohrer gewonnene Bohrkerne; es verhielten sich bei einer Reihe von Analysen die Resultate zu einander, wenn man die Ergebnisse der Keilstücke = 100 setzt

1	2	3	4
wie 100:	— 13,1 bis — 44,0:	— 20 bis + 7,6:	— 4,9 bis + 9,5;

mithin hat die letztere Art der Probenahme die besten Resultate ergeben. In einem Anhang gibt R. L. Peek jun.[1]) noch eine mathematische Studie über das Problem eines solchen Probeausschnitts.

Über die Bestimmung des Quecksilbers in kyanisiertem Holz haben F. Scurti und G. Drogoul[2]) gearbeitet. Nach ausführlicher Aufzählung der Holzfeinde aus dem Tier- und Pflanzenreich, sowie der üblichen Schädlingsbekämpfungsmittel und ihrer Art, in das Holz einzudringen, und endlich einer ausführlichen Besprechung der Anatomie der Hölzer besprechen sie die Schwierigkeit, die organische Substanz ohne Quecksilberverlust zu zerstören, kritisieren die üblichen Methoden und schlagen das folgende Verfahren vor: 20 *g* Holz, zu Streichholzgröße zerkleinert, bringt man in einem Glaskolben zusammen mit 10 *g* Sand, um das Zerteilen des Holzmaterials zu fördern, und übergießt

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 313 (1934). — [2]) Industria chimica **9**, 448 (1934).

mit 125—150 *ccm* 10%iger Salzsäure. Man verbindet den Kolben mit einem Rückflußkühler, der mit einem Kugelrohr versehen ist, und läßt 2 Stunden kochen. Nach dem Abkühlen saugt man den Kolbeninhalt mit der Pumpe ab, um den größten Teil der Flüssigkeit zu gewinnen; das Holzmaterial wird in einem Mörser fein zerrieben und wenn nötig unter Zusatz von weiterem Sand sorgfältig mit heißem Wasser ausgewaschen, zuerst unter Dekantieren und später unter Filtrieren. Der Rückstand auf dem Filter wird wieder in den Kolben gebracht, zum zweitenmal 2 Stunden lang mit der gleichen Menge 10%iger Salzsäure ausgekocht und nach dem Abkühlen filtriert und ausgewaschen. Die vereinigten Filtrate und filtrierten Waschwässer fällt man mit Schwefelwasserstoff, läßt den Quecksilbersulfidniederschlag, der selbst, wenn Teersubstanzen zugegen sind, rasch ausfällt, ¼ Stunde absitzen, gießt die überstehende Flüssigkeit durch einen gewogenen Goochtiegel ab und wäscht den Niederschlag alsdann mit reichlichen Mengen heißen Wassers zunächst durch Dekantieren und schließlich in dem Goochtiegel aus; falls teerige Substanzen zugegen sein sollten, entfernt man sie durch Auswaschen mit einer heißen 30%igen Lösung von Krystallsoda, bis die Flüssigkeit farblos abläuft, und wäscht dann wieder mit heißem Wasser und zuletzt mit Alkohol und Schwefelkohlenstoff, bringt Tiegel samt Niederschlag in einen auf 100° C geheizten Ofen, trocknet und wägt. Multipliziert man das Gewicht des erhaltenen Quecksilbersulfids mit 1,168, so erhält man die entsprechende Menge Quecksilberchlorid, das man noch auf 100 *g* trocknes Holz umzurechnen hat. Die Resultate zeigten befriedigende Übereinstimmung, sowohl bei Sägespänen, als auch bei Holzblöckchen, von Tanne wie von Fichte. Die Verfasser arbeiteten weiter über die Aufnahmefähigkeit der Hölzer für Kyanisierlösung, indem sie gewogene Holzblöckchen in gemessener Quecksilberchloridlösung tränkten und aus der Differenz der übriggebliebenen Lösung die aufgenommene Menge ermittelten; ferner studierten sie die auslaugende Wirkung der Atmosphärilien auf getränkte Stämme im Laufe längerer Zeiträume, wobei stets eine Außenschicht von 1 *cm* Dicke von dem betreffenden Pfahl abgeschält und untersucht wurde. Um diese Frage weiter zu klären, wendeten die Verfasser qualitative Verfahren an, indem sie Querschnitte der kyanisierten Stämme mit Zinnchlorür behandelten und dadurch Färbungen der imprägnierten Stellen erhielten, deren Bilder zeigen, in welcher Weise das Tränkungsmittel im Inneren des Holzkörpers sich verteilt.

Über die toximetrische Bestimmung von Holzkonservierungsmitteln berichteten auf der internationalen Tagung von Mykologen und Holzschutzfachleuten im Juni 1930 in Berlin J. Liese, A. Nowak, F. Peters und A. Rabanus[1]). Verworfen wird die in Amerika vielfach übliche „Agar-Methode", welche die zu prüfenden, holzzerstörenden

[1]) Angew. Chem. **48**, 21 (1935). Ferner Beiheft z. d. Ztschrft. d. Ver. d. Chemiker Nr. 11 „Toximetr. Bestimmung von Holzkonservierungsmitteln" Verlag Chemie Berlin W., Corneliusstraße 3; auch Angew. Chem. **43**, 868 (1930), woselbst Näheres nachzulesen ist.

Pilze auf eine mit dem betreffenden Holzkonservierungsmittel versetzte Agar-Nährschicht einwirken läßt, weil sie nicht mit dem naturgemäßen Substrat arbeitet; ihr wird die einwandfreie Resultate liefernde „Klötzchen-Methode" vorgezogen, die der Ausschuß durch Versuchsreihen stützt, gegründet a) auf die Auswahl der Testpilze auf Grund der Wachstumsschnelligkeit und der Zerstörungsfähigkeit gegenüber Kiefernsplintholz oder Buchenholz und b) auf toximetrische Reihenversuche zur Festlegung einer genauen Arbeitsvorschrift[1]). — Zu a). Als geeignete Testpilze wurden die durch die Hauptstelle für forstlichen Pflanzenschutz in Eberswalde in Reinkulturen zu beziehenden Sortenstämme:

Coniophora cerebella	Stamm	Pleß und Idaweiche
Polyporus vaporarius	„	Eberswalde
Lenzites abietina	„	„
Lentinus squamosus	„	„
Polystictus versicolor	„	Princes Risborough
Daedalea quercina	„	„ „

ausgewählt und als geeignet empfohlen.

Zu b). Zur Bestimmung selbst dienten zwei Methoden, eine gravimetrische für Buchenholz und eine manuelle für Kieferholz.

Zur Ausführung der ersten, gravimetrischen Prüfung wird eine Reihe von Holzklötzchen bei einem bestimmten Trockenheitsgrad gewogen, mit verschiedenen Mengen des zu prüfenden Konservierungsmittels imprägniert, zusammen mit einem ebenso gewogenen rohen Klötzchen in Glasgefäße auf Reinkulturen holzzerstörender Pilze eingebaut, nach bestimmter Versuchsdauer wieder ausgebaut, vom anhaftenden Pilzmycel möglichst gereinigt, auf den ursprünglichen Trockenheitsgrad gebracht und wieder gewogen: die Gewichtsdifferenz gibt ein Maß für die erfolgte Holzzerstörung.

Bei der zweiten, manuellen Methode wird eine Reihe lufttrocken gewogener Holzklötzchen mit verschiedenen Mengen des zu prüfenden Konservierungsmittels imprägniert, zusammen mit einem rohen Klötzchen in Glasgefäße mit den Reinkulturen holzzerstörender Pilze eingebaut, nach bestimmter Versuchsdauer wieder ausgebaut, und vom anhaftenden Pilzmycel gereinigt; durch Betrachtung und manuelle Prüfung wird der Angriff festgestellt.

Als Kulturgefäße werden sogenannte Kolleschalen, flache Glasschalen mit seitlicher Öffnung besonderer Form mit eingeschnürtem Hals und vorgeschriebenen Dimensionen, verwendet; als Nährböden für die Pilzkulturen bringt man 30 *g* zerkleinerten Agar-Agar und 50 *g* Scherings Malzextrakt mit destilliertem Wasser auf 1000 *g* und löst unter Erwärmen und gelegentlichem Umschütteln; in jede Kolleschale bringt man etwa 45 *ccm* dieser Lösung, verschließt den Kolben mit Wattebausch, sterilisiert ½ Stunde in strömendem Wasserdampf und

[1]) Weitere Mitarbeiter: W. Bavendamm, W. P. K. Findlay, Gäumann, A. J. Kluyver, Hoogland und van den Berge, W. Krieg und H. Pflug, vergl. auch diese Ztschrft. **100**, 72 (1935).

legt ihn beim Abkühlen auf die die Einschnürung tragende Fläche. Der Nährboden muß geimpft werden, ehe er Trockenrisse zeigt. Für Nadelholzzerstörer werden Stücke Fichtenholzschliffpappe empfohlen, die man mit 8%iger Malzextraktlösung tränkt; man bedeckt damit den Boden der Kolleschale, verschließt wie oben und sterilisiert.

Die Impfung geschieht, indem man mittels eines sterilisierten Spatels Stücke der nicht zu alten Reinkulturen des Testpilzes entnimmt und auf den Nährboden auflegt; die Bewachsung durch das Mycel muß schon 14 Tage vollständig sein, ehe man mit den Klötzchen beschickt.

Die zu prüfende Holzart (im allgemeinen Kiefernsplintholz, aber auch — bei Laubholzzerstörern — Buchenholz) soll nicht zu grob und nicht zu dicht gewachsen, gesund, astrein, möglichst harzarm und möglichst gleichartiger Struktur sein, weder vom Zopf, d. h. dem der Wurzel nächsten Teil des Stammes, noch vom Stammende herrühren; die daraus geschnittenen Probeklötzchen haben die Dimensionen 1,5, × 2,5 × 5 *cm*. Bei der gravimetrischen Bestimmung werden die Klötzchen bei 105° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und nach dem Erkaltenlassen im Exsiccator auf Dezigramme genau gewogen; so wird das Anfangsgewicht festgestellt; bei der manuellen Prüfung werden die lufttrockenen Klötzchen ebenfalls auf Dezigramme genau gewogen.

Zum Imprägnieren verwendet man a) wäßrige Lösungen wasserlöslicher Stoffe, b) Lösungen wasserunlöslicher Stoffe in meist flüchtigen organischen Lösungsmitteln, c) wäßrige Emulsionen öliger Stoffe oder unlöslicher Stoffe mittels eines neutralen Emulsionsträgers, z. B. Sulfitablauge; beim Tränken werden die untergetauchten Klötzchen bei wäßriger Lösung einem Vakuum von 60—65 *cm* (= 110—160 *mm* Hg-Säule), bei flüchtigen Lösungsmitteln einem höheren Vakuum z. B. bei Aceton 55 *cm* (= 210 *mm* Hg-Säule), 10—20 Minuten lang ausgesetzt; nach Aufheben des Vakuums läßt man die Klötzchen noch so lange in der Flüssigkeit liegen, bis sie sich vollgesaugt haben, nimmt sie dann heraus, tupft sie ab oder läßt sie (bei flüchtigen Lösungsmitteln) durch Liegenlassen an der Luft möglichst abdunsten, wenn nicht ein sehr flüchtiger Giftstoff in Frage kommt, und ermittelt durch abermaliges Wägen auf Dezigramme genau die Menge der aufgenommenen Tränkflüssigkeit; aus der ermittelten Gewichtsdifferenz und der Konzentration der Tränkflüssigkeit ergibt sich die Menge des aufgenommenen Giftstoffs; sie wird je *cbm* Holz auf 0,01 *kg* Giftstoff genau angegeben. Beim Einbau der Klötzchen ist durch Zwischenlegen von Glasbänkchen eine Diffusion des Tränkstoffs in die Nährböden zu verhindern; das rohe Klötzchen kann unmittelbar auf die Kultur aufgelegt werden; Glasbänkchen und Klötzchen sind ebenfalls durch kurzes Durchziehen durch eine Flamme oder durch kurzes Behandeln mit strömendem Wasserdampf vor dem Einlegen zu sterilisieren; nach dem Einlegen ist sofort der Wattepfropf wieder aufzusetzen. Die Schalen sind in einem Raum aufzubewahren, dessen relative Feuchtigkeit 60—70%, dessen Temperatur 18—22° C beträgt und der vor direktem Sonnenlicht geschützt ist. Schalen, deren

Klötzchen oder Kulturen durch fremde Pilze, Bakterien oder Milben infiziert sind, müssen als unbrauchbar verworfen werden.

Versuchsdauer: Zwischen Ein- und Ausbau der Klötzchen 3 bis 4 Monate je nach Versuchsbedingungen und Pilzart.

Nach Ablauf der Versuchsdauer werden die nach der gravimetrischen Methode zu behandelnden Klötzchen ausgebaut, von anhaftendem Pilzmycel befreit, durch 1—2tägiges Liegen an der Luft vorgetrocknet und dann mehrere Stunden bis zum konstanten Gewicht bei 105° C getrocknet; man läßt im Exsiccator erkalten und wägt auf Dezigramme genau: Endgewicht. Zu diesem Endgewicht ist nun noch ein Zuschlag für diejenigen Stoffe zu machen, die mit der Imprägnierlösung dazugekommen sind: für solche Stoffe, die mehr als 1% Wasserlösliches oder mehr als 2% Öllösliches der Imprägnierlösung betragen und nicht verdunsten, wird der Zuschlag aus der Menge und Konzentration der aufgenommenen Lösung berechnet. Beträgt die Verdunstbarkeit solcher Stoffe mehr als 20%, so wird der Zuschlag auf Grund eines Blindversuchs ermittelt, indem man einige Klötzchen zuerst mit der höchstkonzentrierten Tränklösung imprägniert, ebenso lange, wie die anderen Klötzchen an der Luft liegen läßt, sie im übrigen genau in gleicher Weise wie die anderen, aber mit unbeimpften Nährböden behandelt und aus der Gewichtsdifferenz zwischen der durch Tränkung dem Holz zugeführten und der nach dem Schlußtrocknen noch im Holz befindlichen Giftstoffmenge den Verdunstungsverlust während des Versuchs ermittelt. Dann ist der Unterschied zwischen Anfangsgewicht (bezw. Anfangsgewicht und Zuschlag) und Endgewicht der Gewichtsverlust in *g*, der dann, auf ganze Prozente abgerundet, angegeben wird.

Die nach der manuellen Methode zu behandelnden Klötzchen werden nach dem Ausbauen und Befreien von anhängendem Pilzmycel auf ihren Festigkeitsgrad in geeigneter Weise, z. B. durch Eindrücken des Fingernagels, geprüft. Man unterscheidet eine Reihe von Zersetzungsgraden nach folgendem Schema: 1. Völlig unversehrt, 2a) stellenweise angegriffen, 2b) im Ganzen wenig angegriffen 3a) stellenweise stark angegriffen 3b) im Ganzen stark angegriffen 4a) stellenweise völlig zerstört 4b) im Ganzen völlig zerstört. — Eine einfache, aber genaue und umfassende Charakteristik.

Bei der gravimetrischen Methode wird die Grenze des Pilzangriffs auf Grund des Gewichtsverlustes bestimmt, wobei ein Gewichtsverlust von mehr als 5% als Angriff bewertet wird; bei der manuellen Prüfung werden nur deutlich erkennbare Zerstörungen, wenn auch nur lokaler Natur, als Pilzangriff gewertet. Als Grenzwert wird das Intervall zwischen der noch Zerstörung gestattenden und der keine Zerstörung mehr gestattenden Giftstoffmenge angegeben, ausgedrückt in *kg/cbm* Holz.

Eine Methode zur Wertermittlung von Holzkonservierungsmitteln mittels junger Baumschößlinge geben R. E. Waterman und R. R. Williams[1]) an. Sie benutzen zum Studium der Ver-

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 413 (1934).

änderungen, die imprägnierte Hölzer, wie Telegraphenstangen usw. im Boden erleiden, junge Holzstangen von etwa 76 *cm* Länge und 1,27—1,94 *cm* Durchmesser, die sie als Miniaturtelegraphenstangen in den Boden einsetzen, um sie den Einflüssen der Atmosphäre während 1—2 Jahren auszusetzen und das periodische Fortschreiten der Zerstörung daran zu studieren. Es hat sich auf Grund 7jähriger Erfahrungen herausgestellt, daß solche kleine Versuchsstangen sehr wohl als Vergleichsobjekte für große Telegraphenstangen dienen können, da sie leicht, rasch, billig und mit bemerkenswerter Zuverlässigkeit richtige Resultate geben. Die Vorteile sind die, daß die Oberfläche im Verhältnis zum Probekörper groß ist, daß das Tränken leicht geschieht, daß die Körper leicht erhältlich, bezw. leicht herzustellen sind. Bei der Prüfung nach dem Imprägnieren setzt man die Stangen von 3 Fuß (91,44 *cm*) Länge in einen Miniaturpflanzgarten ein, schneidet nach dem Herausnehmen den untersten Zopf 7,6 *cm* weit ab und verwendet dann weitere 7,6 *cm* zur Analyse oder zur Extraktion und toximetrischen Bestimmung. Es hat sich gezeigt, daß das Konservierungsmittel sich reichlicher in den höheren Teilen findet als im untersten Zopf; die Prüfungen dieser Hölzer erstreckten sich auf folgende Imprägnierungsmittel: I. Wasserlösliche Mittel: Zinkchlorid, Borax, Natriumfluorid, Natriumarsenit, Arsenige Säure, teilweise abgesättigtes Natriumarsenit, Kupfersulfat, Quecksilberchlorid. II. Wasserunlösliche Mittel: Bariumhydroxyd, Zinkmetaarsenit, ammoniakalische Kupferlösung und Zinkhydroxyd, Zinkchlorid-Natriumcyanid, Zinkcyanid. III. Steinkohlenteerkreosot in verschiedenen Fraktionen und Konzentrationen vom flüssigen Kreosot zu Mischungen von hoch- und tiefsiedenden, von rückstandsreichen- und armen Kreosoten und deren Mischungen und aus Kreosoten verschiedener fabrikatorischer Herkunft, wie Kreosot aus Horizontalretorten, aus Öfen, aus Vertikalretorten, Gasteerkreosot, Spezialöle, wie teersäurefreies Rohöl-, Wachs-, Holzteer-, Naphthalin-Kreosote usw. Die analytischen Methoden, die zur Bewertung dieser Imprägnierungsmittel angewendet worden sind, haben neben dem Mitverfasser R. E. Waterman noch F. C. Koch und W. Mc Mahon[1]) in einer besonderen Arbeit mitgeteilt, von der hier nur angeführt sei, daß die Kreosote durch eine Destillationsmethode bestimmt werden, wobei man das Wasser (wie bei der bekannten Xylol-Methode) in einem Meßrohr abscheidet und mißt, das Holz mit Xylol oder Toluol extrahiert, das Extraktionsmittel durch Verdunsten verjagt und das Holz schließlich bei 105° C bis zum konstanten Gewicht trocknet. Subtrahiert man die Summen von Holzgewicht und Wasser vom ursprünglichen Gewicht, so erhält man das Gewicht des Kreosots. Eine weitere Methode beruht auf der Extraktion des Kreosots mit Äther. Zur Bestimmung aller Metall-Ionen im Holz wird die Methode von E. Bateman[2]) empfohlen, bei der zuerst die organische Substanz in üblicher Weise mit Kaliumchlorat, Salpeter- und Schwefelsäure zerstört wird.

K. Fresenius.

---

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 409 (1934). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **55**, 211 (1916).

Nachweis und Bestimmung kleiner Zinkmengen mit Dithizon.

Von

Hellmut Fischer und **Grete Leopoldi**, Berlin-Siemensstadt.

[Eingegangen am 28. September 1936.]

I. Allgemeines über den Zinknachweis mit Dithizon neben anderen Elementen.

Die Komplexverbindung des Zinks mit Dithizon (Diphenylthiocarbazon) ist bekanntlich eine der wenigen gefärbten Zinkverbindungen, die sich zum analytischen Nachweis des Zinks eignen. Die Farbreaktion des Zinks mit Dithizon wurde bereits 1925 von Hellmut Fischer[1]) für diesen Zweck vorgeschlagen. Die grüne Lösung von Dithizon in CCl_4, $CHCl_3$, CS_2 oder anderen geeigneten organischen Lösungsmitteln färbt sich beim Schütteln mit einer annähernd neutralen, Zink enthaltenden, wäßrigen Lösung sogleich purpurrot.

In der damals angegebenen Reaktionseinstellung war der Nachweis zwar außerordentlich empfindlich, aber nicht ausreichend spezifisch. G. Rienäcker und W. Schiff[2]) empfahlen später den Nachweis von Zink mit Dithizon in wäßriger alkalischer Lösung. Zinkdithizonat löst sich in einer solchen Lösung ebenfalls unter Rotfärbung[3]). Der Nachweis war in dieser Form jedoch kaum weniger vieldeutig [Störungen durch Cd, Cu, Hg, Ni, Co, Ag, Au und Pd[4])]. Hellmut Fischer und Grete Leopoldi[4]) konnten schließlich die Mehrdeutigkeit des Nachweises in der ursprünglich gewählten Form als Extraktionsreaktion[5]) verringern, indem sie die wäßrige Lösung durch Pufferung mit Acetat auf eine bestimmte Säurestufe (etwa p_H-Wert 4) einstellten. Durch vorherige Zugabe von unterphosphoriger Säure als Reduktionsmittel konnte der störende Einfluß der edleren Metalle Cu, Ag, Hg, Au und Pd ausgeschaltet werden. Dabei wurden übrigens die Grenzverhältnisse des Nachweises in Gegenwart fremder Elemente erheblich verbessert.

---

[1]) Wissensch. Veröffentl. aus d. Siemens-Konzern **4**, 158 (1925); Mikrochemie **8**, 319 (1930); vergl. diese Ztschrft. **71**, 465 (1927); **96**, 128 (1933). — [2]) Diese Ztschrft. **94**, 409 (1933). — [3]) Hellmut Fischer, Wissensch. Veröffentl. aus d. Siemens-Konzern **6**, II, 147 (1928); vergl. diese Ztschrft. **81**, 409 (1930). — [4]) Diese Ztschrft. **97**, 385 (1934). — [5]) Hellmut Fischer, Angew. Chem. **47**, 685 (1934); vergl. diese Ztschrft **96**, 129 (1934).

Wie im folgenden gezeigt werden soll, ist es inzwischen durch Weiterarbeit gelungen, den Nachweis neben anderen Elementen soweit zu vereinfachen, daß er unmittelbar neben allen Elementen ohne Störung ausgeführt werden kann.

Um die Spezifität der Dithizonnachweise zu erhöhen, ist bereits mehrfach mit beträchtlichem Erfolg das Mittel der „Tarnung" gleichartig reagierender Elemente durch komplexbildende Zusätze angewendet worden. So gelang es bekanntlich, störende Parallelreaktionen z. B. durch Überführung der hindernden Elemente in sehr stabile komplexe Cyanide, Rhodanide oder Jodide gänzlich zu unterbinden[1]).

Es bestand nun die Aufgabe, für den Zinknachweis einen entsprechenden Zusatz zu finden, der ihn selbst nicht hindert, aber möglichst mit den störenden Metallen Komplexe von so geringer Zerfallsneigung bildet, daß die Konzentration an freien Metall-Ionen noch nicht zu einer störenden Reaktion mit Dithizon ausreicht. Diese Bedingungen konnten beim Zink nach zahlreichen Versuchen mit den verschiedensten Komplexbildnern schließlich durch einen Zusatz von Thiosulfat am besten erfüllt werden. Thiosulfat bildet bekanntlich mit einer ganzen Reihe von Schwermetallen recht stabile Komplexe. Für die Wirksamkeit des Thiosulfats zur Tarnung störender Metalle sind beim Zinknachweis folgende Umstände maßgebend:

1. Abhängigkeit der Bindungsfestigkeit der Thiosulfatkomplexe vom p_H-Wert.

2. Berücksichtigung der Zersetzlichkeit des freien Thiosulfats in stärker sauren Lösungen.

3. Abhängigkeit der Konzentration freier Metall-Ionen von der Konzentration der Thiosulfat-Ionen.

Aus zahlreichen Versuchen ergab sich, daß eine Tarnung durch Thiosulfat in neutraler oder alkalischer Lösung nicht gelingt, während schwach saure Lösungen sich für diesen Zweck gut eignen. Der Grad der Ansäuerung darf dabei jedoch nur gering sein, weil sich das zugesetzte Thiosulfat bekanntlich in stärker saurer Lösung unter Abspaltung von Schwefel zersetzt.

Es wurde gefunden, daß bei der schon früher[2]) für den Zinknachweis vorgeschriebenen Reaktionseinstellung in schwach saurer, acetatgepufferter Lösung (etwa p_H 4 bis p_H 5), eine solche Zersetzung außerordentlich langsam oder überhaupt nicht eintritt, so daß die früher gewählten Arbeitsbedingungen im wesentlichen beibehalten werden konnten.

Die Bindungsfestigkeit der Thiosulfatkomplexe hängt natürlich vor allem von der Natur des zu bindenden Metalls ab. Unter den Bedingungen

[1]) Hellmut Fischer, Angew. Chem. **47**, 685 (1934); vergl. diese Ztschrft. **96**, 129 (1934). — [2]) Hellmut Fischer und Grete Leopoldi, a. a. O.

des Nachweises können die Schwermetalle Silber, Blei, Wismut, Cadmium, Kupfer, Quecksilber und Gold getarnt werden. Besonders leicht und fest werden Silber und Blei gebunden. Nicht ganz so stabil sind unter diesen Bedingungen die Komplexe der übrigen Metalle dieser Reihe. Praktisch äußert sich dieser Umstand darin, daß man in diesem Fall zur Zurückdrängung der Konzentration der störenden freien Metall-Ionen unter die zur Reaktion mit Dithizon gerade hinreichende Konzentration einen bedeutend größeren Überschuß an Thiosulfat braucht, als dies bei Ag und Pb notwendig ist. Ein Teil dieses Überschusses wird übrigens bei einigen Metallen zur Überführung in eine niedrigere Wertigkeitsstufe (z. B. bei Cu, Hg, Au) verbraucht.

Man muß außerdem berücksichtigen, daß auch Zink einen, wenn auch bedeutend schwächeren Thiosulfatkomplex bildet. Bei sehr starkem Überschuß an Thiosulfat ist daher mit einer etwas geringeren Empfindlichkeit des Zinknachweises, bezw. mit einer ziemlich trägen Reaktion zu rechnen (siehe Abschnitt III). Durch Anwendung von Thiosulfat als Tarnungsmittel gelingt es, Zink unmittelbar neben allen anderen Elementen außer Kobalt, Palladium und ZinnII nachzuweisen. Da 2wertiges Zinn leicht durch Oxydation in die indifferente 4wertige Stufe übergeführt werden kann[1]), besitzt der Nachweis also unter diesen Umständen nur die Mehrdeutigkeit[2]) zwei.

Die Färbungen des Zinks, Kobalts und Palladiums, die unter den Bedingungen des Nachweises eine gewisse Ähnlichkeit besitzen (rote bis violette Farbtöne), können jedoch durch ihr verschiedenes Verhalten gegenüber einer Lösung von Ammoniumsulfid unterschieden werden. Während die Zinkfärbung in Berührung mit Ammoniumsulfid nach kurzem Schütteln verschwindet, bleibt die Kobaltfärbung bestehen; Palladium ergibt eine grünliche Färbung mit dunklen Flocken.

Die störende Wirkung des Kobalts und des Palladiums, die schon in geringem Überschuß das Erkennen der Zinkreaktion unmöglich machen, kann jedoch auch von vornherein durch Tarnungsmittel ausgeschaltet werden. Bekanntlich bilden die Metalle der Eisen- und Platingruppe sehr beständige komplexe Cyanide. Im Gegensatz zu den Cyanidkomplexen anderer Schwermetalle, darunter auch des Zinks, zerfallen sie auch in schwach saurer Lösung noch nicht. Der Zinknachweis gelingt daher in Gegenwart eines Überschusses an CN′ auch neben Kobalt und Palladium ohne weiteres. Ebenso kann Zink unter diesen Bedingungen neben beträchtlich größeren Mengen Nickel nachgewiesen werden, als dies ohne Tarnungsmittel möglich ist.

---

[1]) Hellmut Fischer und Grete Leopoldi, a. a. O. S. 391. — [2]) Hellmut Fischer, Angew. Chem. **46**, 442 (1933); vergl. diese Ztschrft. **96**, 128 (1934).

Schließlich ist durch Kombination von Thiosulfat und Cyanid die Möglichkeit für einen Spezialnachweis des Zinks gegeben, der nunmehr (nach Oxydation etwaiger Mengen ZinnII) von anderen Elementen nicht mehr gehindert wird.

Unter Benutzung dieser Hilfsmittel gelingt es also, alle störenden Einflüsse zu beseitigen und die Zinkreaktion zu einem sehr zuverlässigen Nachweisverfahren auszubauen. Die technischen Einzelheiten werden im Abschnitt III wiedergegeben.

II. Empfindlichkeit und Überempfindlichkeit.

Bei der Frage, welche Anforderungen man praktisch an die Empfindlichkeit eines Zinknachweises stellen muß, ist zu bedenken, daß Zink zu den häufig vorkommenden Elementen gehört. Ida und W. Noddack[1]) haben bekanntlich den Begriff der Allgegenwartskonzentration geprägt, d. h. also derjenigen sehr geringen Konzentration, in der ein Element etwa in jedem beliebigen Mineral und scheinbar neben anderen Stoffen vorkommen kann. Für Zink wird sie von Noddack auf etwa 10^{-6}, d. h. also 1:1000000 geschätzt. Es dürfte demnach für die Praxis im allgemeinen nicht angebracht sein, die Empfindlichkeit eines Zinknachweises so weit zu treiben, daß diese Grenze unterschritten wird.

Die Erfassungsgrenze des Zinknachweises in schwach saurer Lösung, wie er auch in der vorliegenden Arbeit verwendet wird, beträgt normalerweise etwa 1—2 γ Zink bei Anwendung von etwa 0,1—0,5 *ccm* der zinkhaltigen Ausgangslösung. Die hierbei erfaßbare Zn-Konzentration liegt also immerhin noch oberhalb der Allgegenwartskonzentration.

Im Bedarfsfalle könnte diese Konzentration jedoch bei Anwendung großer Volumina Ausgangslösung durch „extraktive Anreicherung“[2]) erheblich unterschritten werden (z. B. bis 1:50 Millionen!).

Ist man bei positivem Ausfall der Zinkreaktion nicht sicher, ob es sich um belanglose Spuren oder ins Gewicht fallende Mengen handelt, so wiederholt man die Extraktion an derselben Probe einige Male, nach jedesmaliger Abtrennung der vorher zur Reaktion gebrachten CCl_4-Schicht. Tritt die Färbung (gegebenenfalls auch bei Anwendung größerer Mengen Dithizonlösung als vorher) mehrmals mit ähnlicher Intensität auf, so kann die vorhandene Zinkmenge immerhin mindestens in der Größenordnung von 0,01 bis 0,1 *mg* liegen.

Hingegen läßt sich die Erfassungsgrenze, wenn eine Überempfindlichkeit zu befürchten sein sollte, noch heraufsetzen, indem man z. B. mit einer stärkeren Reagenslösung, gegebenenfalls bei Anwendung größerer Volumina derselben, arbeitet.

---

[1]) Svensk Kemisk Tidskrift **46**, 173 (1934); vergl. diese Ztschrft. **101**, 46 (1935). Angew. Chem. **47**, 637 (1934); vergl. diese Ztschrft. **103**, 122 (1935). — [2]) Hellmut Fischer, Angew. Chem. **46**, 442 (1933); vergl. diese Ztschrft. **103**, 252 (1935).

III. Ausführung und Grenzen der Anwendbarkeit des Zinknachweises.

Es wurde zunächst untersucht, in welchem Maße Natriumthiosulfat den Nachweis von Zink zu beeinflussen vermag. Durch einen merklichen Überschuß an Thiosulfat wird die Zinkreaktion verlangsamt und zum Teil gehemmt. Man muß daher bei der Extraktion länger schütteln als in Abwesenheit von Thiosulfat.

Bei der Mischfarbe zwischen Grün und Purpur, die unter den Bedingungen des Nachweises auftritt, herrschen violette Töne vor. Je mehr Zink jedoch vorhanden ist, um so rotstichiger wird die Färbung und um so rascher geschieht der Umschlag des Dithizons. Mischfarben hingegen, in denen die Komponente Grün vorherrscht, können nicht mehr als positiver Befund des Zinknachweises angesehen werden.

Für die in Tabelle I angegebenen Versuche wurde eine schwach saure Lösung, die Zinkspuren enthielt, mit 5%iger Natriumacetatlösung bis zum Umschlag von Kongopapier (von Blau nach Rot) versetzt und noch mit einer weiteren Menge Natriumacetatlösung um die Hälfte des Volumens beim Umschlagspunkt verdünnt. Für die Tarnung wurde eine Lösung von 50 *g* $Na_2S_2O_3$ aq. in 100 *ccm* Wasser verwendet. Alle Lösungen waren zinkfrei (vergl. unter Abschnitt „Erforderliche Reagenzien", S. 249). Zur Extraktion wurden 0,5 *ccm* einer Dithizonlösung in Tetrachlorkohlenstoff (etwa 6 *mg* Dithizon in 100 *ccm* CCl_4) verwendet.

Tabelle I.

Volumen der gepufferten Lösung *ccm*	Zn-Gehalt *γ*	Zusatz von $Na_2S_2O_3$-Lösung *ccm*	Schüttelzeit Sek.	Reaktion
10	2	—	10	rotviolett
			20	violettrot
10	2	3	30	deutl. violett
10	2	3	60	rotviolett
10	4	3	30	rotviolett
20	2	6	30	deutl. violett
20	2	6	60	rotviolett
20	2	10	30	violettgrün
20	2	10	60	dunkelviolett
20	2	12	30	violettgrün
20	2	12	60	dunkelviolett
20	8	12	30	rotviolett
20	8	12	60	violettrot

Wie man aus der Tabelle ersieht, verläuft die Reaktion in Gegenwart von 10—12 *ccm* $Na_2S_2O_3$-Lösung und Zinkspuren von 2 *γ* bereits recht

träge. Man wird derart große Mengen Thiosulfat also nur in Gegenwart bedeutender Mengen eines zu tarnenden Metalls anwenden.

In den meisten Fällen wird man mit einem Zusatz von 3 *ccm* der konzentrierten Thiosulfatlösung auf je 10 *ccm* gepufferte Lösung bereits auskommen. Eine solche Thiosulfatmenge reicht aus, um entweder etwa 10 *mg* Ag oder Pb, oder etwa 5 *mg* Au, Cu, bezw. Cd, oder etwa 2—3 *mg* Hg, bezw. Bi, zu tarnen. Bei Anwesenheit größerer Metallmengen muß entsprechend mehr Thiosulfat angewendet werden.

Unter Beachtung der für die Ausschaltung von Fehlerquellen wichtigen Faktoren ergibt sich für den qualitativen Zinknachweis neben sonst störenden Metallen, wie Ag, Pb, Bi, Cd, Cu, Hg, Au (außer Co, großen Mengen Ni, Pd und SnII, das durch $FeCl_3$-Lösung vorher zu SnIV oxydiert werden müßte), folgende

Arbeitsvorschrift:

Die zu prüfende, schwach saure Lösung (z. B. etwa 0,1—0,5 *ccm*) wird in einem kleinen Scheidetrichter (Inhalt etwa 50 *ccm*, Ablaufrohr unterhalb des Hahnes abgeschnitten) mit einer wäßrigen Lösung von Natriumacetat (5 *g* in 100 *ccm* Wasser) versetzt, bis blaues Kongopapier gerade den Umschlag nach Rot ergibt. Man verdünnt dann die Lösung beim Umschlagspunkt etwa um die Hälfte ihres Volumens mit einer weiteren Menge Natriumacetatlösung.

Dieser Teil der Vorschrift entspricht im Prinzip der schon früher gegebenen[1]), die für den Nachweis von Zn neben mit Dithizon nicht reagierenden Metallen unverändert beibehalten werden kann. Es ist nur der Zusatz an Natriumacetat für den vorliegenden Fall verstärkt worden, weil sich gezeigt hat, daß eine etwaige Verringerung der Empfindlichkeit des Zinknachweises bei Anwesenheit von Thiosulfat durch verstärkte Pufferung mit Acetat wieder teilweise aufgehoben werden kann.

Zu der gepufferten Lösung wird Natriumthiosulfatlösung gegeben. Ist der Gehalt an dem zu tarnenden Metall ungefähr bekannt, so kann von vornherein eine ausreichende Menge $Na_2S_2O_3$ gewählt werden, die aus den oben erwähnten Zahlen zu entnehmen ist. Wenn die Menge — und womöglich auch die Art — des zu tarnenden Metalles unbekannt ist, setzt man zunächst etwa 3 *ccm* der Thiosulfatlösung (auf je 10 *ccm* der gepufferten Lösung) hinzu.

Man unterschichtet nun mit 0,5—1 *ccm* der grünen Lösung von Dithizon in CCl_4 (normalerweise etwa 6 *mg* Dithizon in 100 *ccm* CCl_4; mehr Dithizon, wenn Herabsetzung der Empfindlichkeit gewünscht wird) und schüttelt gut durch.

Bleibt die CCl_4-Schicht grün oder herrscht wenigstens ein grünlicher Farbton vor, so ist kein Zink vorhanden. Tritt eine von der Violett-

[1]) Hellmut Fischer und Grete Leopoldi, a. a. O.

färbung abweichende bräunliche, gelbliche oder schmutzige Tönung auf, die von Ag, Hg, Au, Bi oder Cu (reagiert teils mit gelbbrauner, teils mit violetter Farbe) herrühren kann, so reicht der Zusatz an Thiosulfat noch nicht aus. Man wiederholt die Reaktion mit weiteren Zusätzen, bis die erwähnte Färbung verschwindet. (In Gegenwart von viel Quecksilber kann allerdings bei Abwesenheit von Zn ein bräunlicher Farbton bestehen bleiben.)

Wenn von vornherein oder bei gesteigertem Thiosulfatzusatz eine Violettrot- oder Violettfärbung zu beobachten ist, so kann sie erstens von denjenigen Metallen herrühren, die durch $Na_2S_2O_3$ nicht oder nur unvollständig getarnt werden können. Es sind dies Zn, Co, Pd und in größeren Mengen SnII und Ni[1]). Sie könnte zweitens auftreten, wenn die zugesetzte Thiosulfatmenge noch nicht zur Tarnung der Metalle Pb, Cd, Cu ausgereicht hat.

In jedem Falle wird die Entscheidung in folgender Weise getroffen:

Man läßt je eine Hälfte der CCl_4-Schicht in ein kleines Probiergläschen mit Glasschliffstopfen ab. Zunächst wird die eine Probe mit einer schwach sauren, mit Schwefelwasserstoff gesättigten Lösung (s. w. unten) geschüttelt. Die Dithizonate der Metalle Zn, Co, Ni und Pd[2]) bleiben ganz oder teilweise bestehen. Hingegen werden die Dithizonate der Metalle Pb, Cd, Cu, Sn (sowie Ag, Hg, Bi, die hier nicht in Betracht kommen) sofort zerlegt. Die CCl_4-Schicht färbt sich grün. In diesem Falle ist also noch nicht genügend $Na_2S_2O_3$ zugesetzt worden. Der Nachweis muß mit mehr Thiosulfat wiederholt werden.

Ob nun im Falle einer Beständigkeit der Färbung Zink vorliegt oder Kobalt, Nickel, Palladium, wird durch Schütteln der zweiten Probe Dithizonatlösung mit Ammoniumsulfidlösung entschieden. Wie schon erwähnt, ist die Zinkfärbung (ebenso wie die Färbungen anderer Schwermetalldithizonate) gegen Ammoniumsulfid nicht beständig, während Kobalt- und Nickeldithizonat bestehen bleiben. Palladiumdithizonat wird teilweise zersetzt, jedoch unter Bildung dunkler Flocken in grünlicher Lösung.

Wird also die violett, bezw. violettrot gefärbte CCl_4-Schicht durch Ammoniumsulfid, vollständig entfärbt, so ist der Zinknachweis positiv (vorausgesetzt, daß die erste Probe mit H_2S nicht eine Grünfärbung ergeben hatte). Bleibt sie hingegen bestehen, so liegt Kobalt oder eine größere Menge Nickel, bei Bildung dunkler Flocken unter teilweiser Zersetzung Palladium vor.

---

[1]) Zn kann direkt noch neben dem 800fachen Überschuß an Ni nachgewiesen werden. Vergl. Hellmut Fischer und Grete Leopoldi, a. a. O.

[2]) Pd ergibt unter teilweiser Zersetzung charakteristische dunkle Flocken in grünlicher Lösung.

Da diese drei Metalle unter den gegebenen Bedingungen Zink verdecken können, sagt dieser letztere Befund also noch nichts über die An- oder Abwesenheit von Zink aus.

In diesem Falle muß die Reaktion in Gegenwart von Thiosulfat und Cyanid wiederholt werden (s. w. unten).

Die verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten sind zur besseren Übersicht in Tabelle II zusammengefaßt. (Für den vorliegenden Fall ist ein Zusatz von 3 *ccm* Thiosulfatlösung auf je 10 *ccm* gepufferte Lösung vorgesehen.)

Tabelle II.

Reaktion der CCl_4-Phase	Nachträgliche Reaktion der CCl_4-Phase mit H_2S	Nachträgliche Reaktion der CCl_4-Phase mit Ammoniumsulfid	Analytischer Befund
grün oder grünlich	—	—	kein Zn
gelbe, bräunliche oder schmutzige Mischfarbe	—	—	ungenügend getarnt (vielleicht Ag, Cu, Hg, Au, Bi). Wiederholung mit mehr $Na_2S_2O_3$.
rötliche oder violette Mischfarbe	grün	—	ungenügend getarnt (vielleicht Pb, Cd, Cu). Wiederholung mit mehr $Na_2S_2O_3$.
	rote oder violette Mischfarbe	grün	positiver Zn-Nachweis
		violett	Co (Wiederholung der Reaktion in Gegenwart von $Na_2S_2O_3$ + KCN.)
		bräunlich bis dunkel-violett	viel Ni
	grünlich mit dunklen Flocken	grünlich mit dunklen Flocken	Pd

In Gegenwart von Kobalt, viel Nickel oder Palladium und gleichzeitiger Anwesenheit anderer Schwermetalle wird also zur Tarnung eine Kombination von $Na_2S_2O_3$ und KCN angewendet. (KCN allein würde andere Schwermetalle außer Co, Ni, Pd in schwach saurer Lösung nicht tarnen.)

Zu diesem Zweck versetzt man die zunächst mit Natriumacetat etwa bis zum Umschlagspunkt von Kongo gepufferte Lösung im Scheidetrichter mit einigen *ccm* einer 5%igen KCN-Lösung. (Arbeiten unter

dem Abzug! Vergl. auch die Ausführungsform bei der quantitativen Bestimmung, S. 267.) Die erforderliche Menge richtet sich nach der anwesenden Menge der Metalle Co, Ni, Pd. 2 *ccm* KCN-Lösung reichen zur Tarnung von etwa 5 *mg* dieser Metalle aus.

Nach Zugabe der KCN-Lösung wird mit verdünnter Säure vorsichtig wieder auf Kongoumschlag eingestellt und wie sonst Natriumacetatlösung im halben Volumen der Lösung beim Umschlagspunkt hinzugefügt.

Bei dieser Reaktionseinstellung wird das an sich bei Gegenwart von Thiosulfat schon recht spezifische Verfahren zu einem Spezialnachweis für Zink, der praktisch durch andere Elemente nicht mehr gestört wird, vorausgesetzt, daß etwa vorhandenes ZinnII mit $FeCl_3$-Lösung vorher zu SnIV oxydiert wurde.

Erforderliche Reagenzien:

1. Dithizonlösung: etwa 6 *mg* Dithizon auf 100 *ccm* CCl_4. Nach Möglichkeit doppelt destillierter Tetrachlorkohlenstoff (vergl. S. 254).

2. Destilliertes Wasser: nach Möglichkeit doppelt destilliert[1]), darf auch bei längererem Schütteln keine Reaktion mit Dithizonlösung geben. Wird zum Ansetzen aller wäßrigen Lösungen verwendet.

3. Natriumacetatlösung: 5 *g* Natriumacetat, gelöst in 100 *ccm* Wasser. Darf keine Reaktion mit Dithizonlösung geben, andernfalls muß die Lösung durch Extraktion mit Dithizonlösung gereinigt werden.

4. Natriumthiosulfatlösung: 50 *g* $Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$ in 100 *ccm* Wasser. Falls Reaktion mit Dithizonlösung, Reinigung wie bei Natriumacetat.

5. Kaliumcyanidlösung: 5 *g* KCN reinst, gelöst in 100 *ccm* Wasser. Blindversuch: Nach Zusatz von 2 *ccm* KCN-Lösung zu einem zinkfrei extrahierten Gemisch von 5 *ccm* Natriumacetatlösung (vergl. 3) und 2 *ccm* n-Salzsäure muß Dithizon beim Schütteln grünlich gefärbt bleiben.

6. Schwefelwasserstofflösung: In ein Gemisch von z. B. 40 *ccm* Natriumacetatlösung (vergl. 3) und 5 *ccm* n-Salzsäure (Gemisch zinkfrei extrahiert) wird einige Minuten H_2S eingeleitet. Die Lösung ist täglich frisch anzusetzen.

7. Ammoniumsulfidlösung: 1 Teil konz. NH_3-Lösung wird mit 4 Teilen destilliertem Wasser verdünnt. In die Mischung wird 5 Minuten lang H_2S in mäßigem Strom eingeleitet. Die Lösung ist täglich frisch anzusetzen.

8. Verdünnte Säuren enthalten, wenn mit doppelt destilliertem Wasser angesetzt, meist nur minimale Mengen Zink (vergl. S. 255), die bei dem geringen verwendeten Quantum belanglos sein dürften.

In der folgenden Tabelle III sind Zahlenbeispiele für die eindeutige Nachweisbarkeit von Zink neben großen Überschüssen solcher Metalle

[1]) In Apparatur aus Jenaer Glas oder Pyrexglas.

angegeben, die durch Zusätze von Natriumthiosulfat getarnt worden sind. Es handelt sich hierbei noch nicht um Grenzverhältnisse, wohl aber um Bedingungen, wie sie in der Praxis relativ häufig vorkommen können. Mit Hilfe des Prinzips der „extraktiven Anreicherung“[1]) kann man im Bedarfsfall noch erheblich günstigere Verhältnisse erhalten.

Tabelle III.

Zn γ	Neben Metall γ	Verhältnis Zn : Metall
1	15000 Ag	1 : 15000
1	10000 Pb	1 : 10000
2	8000 Bi[2])	1 : 4000
1	6000 Cd	1 : 6000
1	7000 HgII	1 : 7000
2	10000 Au	1 : 5000
4	5000 Pd	1 : 1250
1	5000 Cu	1 : 5000

Bei der Ausführung der Versuche, die der Tabelle III zugrunde liegen, stellte sich übrigens in den meisten Fällen heraus, daß die verwendeten Metallsalze zinkhaltig waren. Sie wurden daher vom Zink in der Weise befreit, daß eine für die Versuche ausreichende Menge bereits mit genügend Thiosulfat versetzt und dann mit Dithizon bis zum Auftreten der Grünfärbung extrahiert wurde.

Für die Tarnung mit KCN, bezw. $Na_2S_2O_3$+KCN, sind in der Tabelle IV einige Beispiele für Mengenverhältnisse angegeben, unter denen der Zn-Nachweis noch einwandfrei gelingt (bei Gegenwart von Co Tarnung mit KCN allein).

Tabelle IV.

Zn γ	Neben γ:	Co	Ni	Pd	Gleichzeitig vorhandenes Metall γ
1,5	20000	+			—
2	20000		+		—
2	10000			+	—
2	5000	+			25000 Pb
2	5000	+			10000 Ag
3	5000	+			2000 Cd
4	5000	+			10000 Hg
3	5000	+			10000 Cu

Der Zinknachweis neben den mit Dithizon nicht reagierenden Metallen bereitet bekanntlich in der Form, die in der früheren Arbeit[3]) angegeben wurde, keinerlei Schwierigkeiten. Beispiele für Grenzverhältnisse des Nachweises neben einigen dieser Metalle (Fe, Al, Mn, As, Sb) sind bereits dort mitgeteilt worden.

[1]) Hellmut Fischer, Angew. Chem. **46**, 442 (1933); vergl. diese Ztschrft. **103**, 252 (1935). — [2]) Je *mg* Bi wurde etwa 1 Tropfen 25%ige Seignettesalzlösung (zinkfrei extrahiert) zugesetzt. — [3]) Hellmut Fischer und Grete Leopoldi, a. a. O.

Ein relativ ungünstiges Verhältnis wurde dabei lediglich für den Zn-Nachweis neben Aluminium (etwa 1:530) ermittelt. Beim Aluminium wirkt die weitgehende Hydrolyse seiner Salze in dem vorgeschriebenen p_H-Bereich störend. Man kann jedoch die Grenze dieses Nachweises erheblich erweitern, wenn man zu der Al enthaltenden Lösung Ionen hinzufügt, die Aluminium komplex binden und somit die Hydrolyse verhindern. Es lag nahe, hierfür Tartrate oder Oxalate zu verwenden. Dabei zeigte sich, daß Tartrate in dem vorgeschriebenen p_H-Bereich bereits die Empfindlichkeit des Zn-Nachweises herabsetzen können, während Oxalate offenbar ohne Einwirkung sind.

Zur Ausführung der Zn-Reaktion neben Al wird, wie oben angegeben, auf den Umschlag von Kongopapier eingestellt und zusätzlich Natriumacetat zugegeben. Man versetzt dann die Lösung je *mg* Al mit etwa 3—4 *mg* Ammoniumoxalat (z. B. als 5%ige Lösung). Es können z. B. 2 γ Zn noch neben 14 *mg* Al (Zusatz von 1 *ccm* 5%iger Ammoniumoxalatlösung) durch Violettrotfärbung nachgewiesen werden (Verhältnis 1:7000).

IV. Verschiedene Verfahren zur quantitativen Bestimmung kleiner Zinkmengen.

Zur quantitativen Bestimmung von Schwermetallen mit Dithizon haben sich bisher colorimetrische und spezielle maßanalytische Verfahren als geeignet erwiesen[1]).

Für die quantitative Bestimmung von Zink ist bereits von W. Deckert[2]) ein colorimetrisches Verfahren angegeben worden, bei welchem Dithizon verwendet wird. Das Verfahren beruht auf der Fähigkeit des Zinks, auch in wäßriger Lösung mit Dithizon eine Färbung zu ergeben[3]). Das an sich brauchbare Verfahren, das speziell auf die Bestimmung von Zink in Aschen von Urin und Stuhl abgestimmt ist, wird allerdings durch die meisten mit Dithizon reagierenden Schwermetalle und andere Elemente, die in alkalischer Lösung Fällungen ergeben, gehindert.

Es erschien daher aussichtsreicher, das schon bei dem oben beschriebenen qualitativen Nachweis des Zinks bewährte Prinzip einer Anwendung des Extraktionsverfahrens auch der quantitativen Methode zugrunde zu legen.

Das bisher bei der Bestimmung von Cu, Pb[4]), Ag[5]) und Hg[6]) erprobte colorimetrische Verfahren auf der Grundlage der Extraktion

[1]) Hellmut Fischer, Angew. Chem. **47**, 685 (1934); vergl. diese Ztschrft. **103**, 241 (1935). — [2]) Diese Ztschrft. **100**, 385 (1935). — [3]) Hellmut Fischer, Wissensch. Veröffentl. aus d. Siemens-Konzern **6**, II, 147 (1928); vergl. diese Ztschrft. **81**, 409 (1930). — [4]) Hellmut Fischer und Grete Leopoldi, Wissensch. Veröffentl. aus d. Siemens-Konzern **12**, I, 44 (1933); vergl. diese Ztschrft. **96**, 128 (1934). — [5]) Hellmut Fischer, Grete Leopoldi und H. v. Uslar, diese Ztschrft. **101**, 1 (1935). — [6]) Hellmut Fischer und Grete Leopoldi, diese Ztschrft. **103**, 241 (1935).

mit Dithizon, gelöst in CCl_4, ist bekanntlich sehr einfach. Man extrahiert das zu bestimmende Metall aus der wäßrigen Lösung (bei bestimmter Reaktionseinstellung) mit der grünen Lösung von Dithizon in Tetrachlorkohlenstoff (oder Chloroform). Das überschüssige Dithizon wird aus der Lösung des Metalldithizonates in CCl_4 durch Waschen mit schwach alkalischer wäßriger Lösung entfernt. Die gefärbte Lösung des reinen Metalldithizonates kann dann entweder unmittelbar oder nach Überführung in die grüne Lösung des freien Dithizons zur colorimetrischen Bestimmung verwendet werden.

Das gleiche Verfahren läßt sich mit einer zweckmäßigen Abänderung auch für die Bestimmung von Zink verwenden. Der Unterschied von der bisherigen Arbeitsweise besteht dabei in dem Mittel, welches zum Auswaschen des Dithizonüberschusses angewendet wird.

Zum Unterschied von der Extraktion aus neutraler oder schwach alkalischer Lösung bedarf es zur vollständigen Abtrennung des Zinks aus schwach saurer Lösung eines nicht unbeträchtlichen Überschusses an Dithizonlösung. Der erforderliche Überschuß wird um so größer, je niedriger der p_H-Wert der Lösung liegt, bis es schließlich bei noch stärkerer Konzentration der Säure selbst unter Anwendung sehr großer Dithizonüberschüsse nicht mehr gelingt, Zink überhaupt noch zu extrahieren. Da auch die quantitative Bestimmung wie der qualitative Nachweis in schwach saurer, acetat-gepufferter Lösung ausgeführt wird, müßte zur vollständigen Entfernung des stärkeren Dithizonüberschusses eine entsprechend größere Menge der schwach alkalischen Waschlösung angewendet werden.

Bei den Dithizonverfahren zur Bestimmung von Cu, Ag, Hg wurde für diesen Zweck eine sehr stark verdünnte, wäßrige Ammoniaklösung verwendet. Die Prüfung solcher Lösungen mit Dithizon ergab stets eine mehr oder minder deutliche Zinkreaktion, die selbst dann noch ganz schwach erkennbar war, wenn zur Herstellung der Lösungen doppelt destilliertes Wasser und frisch destilliertes Ammoniak verwendet wurde. Wäßrige Ammoniaklösung ist also ebenso, wie übrigens auch andere alkalische Lösungen, z. B. Alkalilaugen, Alkalicarbonatlösungen usw. fast stets durch Zinkspuren verunreinigt. Es ist möglich, daß diese Verunreinigung, wenigstens zum Teil, aus dem Glase stammt, mit welchem die Lösungen in Berührung kommen.

Bei Verwendung solcher Waschlösungen kann die Zinkbestimmung also leicht etwas zu hohe Werte ergeben. Dieser Fehler erwies sich bei der Bestimmung der anderen Schwermetalle zumeist noch als belanglos, während er bei der Zinkbestimmung eher ins Gewicht fallen kann, da hier zur Entfernung des größeren Dithizonüberschusses mehr Waschlösung gebraucht wird als bei anderen Metallen.

Für den besonderen Fall des Zinks leistet nun eine stark verdünnte Alkalisulfidlösung als Waschflüssigkeit anstelle von NH_3-Lösung sehr gute Dienste. Sie reagiert noch ausreichend alkalisch, um freies Dithizon aufzunehmen. Sie greift Zinkdithizonat (ebenso wie die Komplexe des Nickels und Kobalts) zum Unterschied von anderen Metalldithizonaten praktisch nicht an. Umgekehrt reagiert jedoch Zink, wenn es bereits als Zinksulfid vorliegt, nicht mehr mit der Dithizonlösung, so daß demnach Zinkspuren, die etwa in der Natriumsulfidlösung vorhanden sein könnten, die quantitative Bestimmung nicht stören können.

Für die Ausführung der quantitativen Zinkbestimmung ergibt sich nun die folgende Arbeitsvorschrift:

Zur Untersuchung verwendet man etwa 10—20 *ccm* der zinkhaltigen Lösung, deren Zn-Gehalt am besten zwischen etwa 5 und 40 γ liegt. Die Lösung soll nur schwach sauer sein (etwa 1—3% Mineralsäure, z. B. Salzsäure). Ein großer Säureüberschuß ist durch Abdampfen vorher möglichst zu entfernen. [Neutralisation mit alkalischen Mitteln ist weniger empfehlenswert, wegen etwaiger Verunreinigung durch Zink[1]).]

Man prüft zunächst diese Lösung durch starkes Schütteln mit einigen *ccm* der grünen Dithizonlösung in CCl_4 (vergl. S. 254) auf Anwesenheit von Cu, Hg oder Edelmetallen. Bleibt die Grünfärbung unverändert, so ist die Lösung frei von diesen Metallen. Sie darf höchstens Spuren dieser Metalle enthalten, die dann durch 1—2malige Extraktion mit Dithizonlösung entfernt werden können. (Im anderen Fall s. w. unten S. 263.) Die CCl_4-Schicht wird im Scheidetrichter vorsichtig abgetrennt und mit reinem Tetrachlorkohlenstoff nachgewaschen.

Wie beim qualitativen Nachweis setzt man dann zu der in einem Scheidetrichter (etwa 100 *ccm* Inhalt) befindlichen Lösung so lange verdünnte Natriumacetatlösung (5 *g* Na-Acetat in 100 *ccm* Wasser), bis blaues Kongopapier nach Rot umschlägt. Man fügt dann noch weiter Natriumacetatlösung in einem Volumen hinzu, das etwa gleich dem halben Volumen der zu untersuchenden Lösung beim Umschlagspunkt ist.

Es wird nun unter kräftigem Schütteln mit zunächst z. B. 3 *ccm* der grünen Dithizonlösung in Tetrachlorkohlenstoff (etwa 6 *mg* Dithizon in 100 *ccm* CCl_4) extrahiert, die durch Zink je nach der vorhandenen Menge, violett bis violettrot gefärbt wird. Man trennt die CCl_4-Schicht ab, wäscht mit reinem Tetrachlorkohlenstoff nach und füllt Extrakt und Waschflüssigkeit in einen Glascylinder mit eingeschliffenem Stopfen. Die Extraktion wird mit kleinen Anteilen Dithizonlösung so lange wiederholt, bis sich die grüne Farbe der CCl_4-Schicht nicht mehr ändert.

Die vereinigten Dithizonauszüge werden dann 3mal mit je etwa 5 *ccm* Na_2S-Lösung (hergestellt durch Verdünnen von 40 *ccm* einer 1%igen Vorratslösung mit 1000 *ccm* destilliertem Wasser) ausgewaschen.

[1]) Falls nicht Zn vorher durch eine Blindprobe bestimmt wurde.

Diese Behandlung reicht aus, um das überschüssige Dithizon zu entfernen. Die purpurrote Dithizonatlösung wird mit CCl_4 auf ein bestimmtes Volumen gebracht und ist nun zur colorimetrischen Bestimmung bereit.

Dem schon in den früheren Arbeiten vertretenen Grundsatz getreu, mit den einfachsten Hilfsmitteln möglichst hohe Leistungen zu erzielen, sind die colorimetrischen Bestimmungen im Rahmen dieser Arbeit wieder mit dem einfachen Keilcolorimeter von Hellige-Authenrieth durchgeführt worden.

Selbstverständlich könnte man z. B. mit einem lichtelektrischen Colorimeter oder dem Pulfrich-Photometer noch eine höhere Genauigkeit erreichen; das ist aber bei den sehr kleinen Mengen meist gar nicht erforderlich. Das Absorptionsspektrum der purpurroten Färbung wurde bereits von Hellmut Fischer und W. Weyl[1]) untersucht. Die Absorptionskurve ergibt ein sehr stark ausgeprägtes Maximum der Extinktion bei 538 $m\mu$.

Nach einer Vorschrift, die in den früheren Arbeiten[2]) angegeben wurde, muß das käufliche Dithizon für die Zwecke der quantitativen Bestimmung erst von einem, stets als Verunreinigung enthaltenen, Oxydationsprodukt gereinigt werden. Die Reagenslösung (etwa 6 *mg* Dithizon in 100 *ccm* CCl_4) kann in einer Flasche aus dunklem Glas mit eingeschliffenem Stopfen unter einer Schicht verdünnter, etwa 1%iger Schwefelsäure aufbewahrt werden. Vor Gebrauch wird die Säureschicht im Scheidetrichter von der CCl_4-Phase abgetrennt. Die CCl_4-Lösung filtriert man nach Waschen mit dest. Wasser anschließend durch ein aschefreies Filter (vorher mehrmals mit Reagenslösung gewaschen).

Von großer Bedeutung für die Genauigkeit der quantitativen Bestimmung ist natürlich die Verwendung zinkfreier Reagenzien und Lösungsmittel. Auch ein spurenweiser Gehalt an anderen, mit Dithizon reagierenden Metallen, z. B. Cu, Ag, Hg, kann besonders in solchen Fällen Fehler verursachen, wo ohne Zusatz von Thiosulfat (vergl. S. 260) gearbeitet wird. Es wurde schon beim qualitativen Nachweis (S. 249) erwähnt, daß die Natriumacetat- und Natriumthiosulfatlösungen vor Ausführung der Reaktion mit Dithizonlösung zu reinigen sind, wobei alle störenden Verunreinigungen entfernt werden.

Bei einer Prüfung der Na_2S-Lösung mit Dithizonreagens muß die CCl_4-Schicht entfärbt werden, wenn nicht der Tetrachlorkohlenstoff mit Zink, Nickel oder Kobalt verunreinigt ist, welche also in der Reagenslösung bereits als Dithizonat vorliegen. In diesem Fall bleibt eine rötliche Färbung bestehen. Zn-Spuren (oder Spuren Ni, Co), die in der Na_2S-Lösung selbst vorhanden sind, werden wie oben erwähnt, nicht angezeigt und stören nicht.

Für exakte Bestimmungen sollte doppelt destilliertes Wasser und desgleichen Tetrachlorkohlenstoff verwendet werden. Handelt es sich um weniger genaue Analysen, so kann man auf die zweite Destillation

[1]) Wissensch. Veröffentl. aus d. Siemens-Konzern **14**, II, 41 (1935); vergl. diese Ztschrft. **103**, 245 (1935). — [2]) Hellmut Fischer, Grete Leopoldi und H. v. Uslar, diese Ztschrft. **101**, 1 (1935).

des Tetrachlorkohlenstoffs verzichten, wenn z. B. etwa 20 *ccm* Na_2S-Lösung beim Schütteln mit 2 *ccm* Dithizonlösung höchstens eine schwache Rosafärbung der CCl_4-Schicht ergeben (Bruchteile eines γ Zn).

Die zur Aufstellung einer colorimetrischen Eichkurve, bezw. zum Vergleich notwendigen Zinkdithizonatlösungen bekannten Zn-Gehaltes werden in folgender Weise angesetzt: Man stellt sich zunächst vorschriftsmäßig gepufferte Lösungen her, bestehend aus 4—5 *ccm* 5%iger Natriumacetatlösung und 0,5 *ccm* n-Salzsäure. Diese Lösungsgemische werden durch Extraktion mit Dithizonlösung von Zink und Spuren anderer Schwermetalle gereinigt. Zu der gereinigten Lösung gibt man dann eine sehr verdünnte neutrale Zinksalzlösung bekannten Zn-Gehaltes in einem der gewünschten Zn-Menge entsprechenden Volumen. Die Weiterbehandlung der gepufferten Zn-Lösungen geschieht in derselben Weise wie bei den zu analysierenden Lösungen unbekannten Gehaltes (vergl. oben).

Von der gepufferten wäßrigen Zinklösung bekannten Gehaltes kann man gegebenenfalls ein größeres Volumen, am besten in einer Flasche aus Jenaer Glas, vorrätig halten. Die purpurrote Lösung von Zink-Dithizonat in CCl_4 kann in einer Flasche aus dunklem Glas (verschlossen mit eingeschliffenem Stopfen) unter einer Schicht von verdünnter Na_2S-Lösung einige Wochen praktisch unverändert aufbewahrt werden.

Bei der Bestimmung sehr kleiner Zinkmengen (z. B. unter 10 γ) muß auch der etwaige Zinkgehalt der verwendeten Säure berücksichtigt werden. Da man Säuren mit Dithizon nicht von Zinkspuren befreien kann, müssen hier Blindanalysen durchgeführt werden. Man verdampft ein bestimmtes Volumen der Säure (zweckmäßig verwendet man Salzsäure oder Salpetersäure) auf dem Wasserbad und nimmt den Rückstand mit einer bereits durch Dithizonbehandlung gereinigten Mischung von 0,5 *ccm* n-Salzsäure und 5 *ccm* 5%iger Natriumacetatlösung auf. Das Zink wird nach der obigen Vorschrift bestimmt und kann dann bei der Analyse in Rechnung gesetzt werden.

Im allgemeinen ist der Zn-Gehalt handelsüblicher Säuren für analytische Zwecke an sich bereits recht gering und kann bei den geringen Säuremengen, die in der Mikroanalyse angewendet werden, meist vernachlässigt werden. 100 *ccm* konz. Salzsäure enthielten z. B. etwa 5 γ Zn, 100 *ccm* konz. Salpetersäure 3—4 γ Zn. Für die mikroanalytische Untersuchung kommen geringe Bruchteile dieser Säuremengen in Betracht.

Die bei Anwendung des Hellige-Authenrieth-Colorimeters erhaltene Eichkurve (zwischen etwa 4 und 40 γ Zn) verläuft linear.

Neben der ausführlich beschriebenen colorimetrischen Methode gibt es auch beim Zink, wie bei den anderen, mit Dithizon bestimmbaren Metallen noch eine Anzahl anderer Möglichkeiten zur quantitativen Bestimmung. Wie z. B. von Hellmut Fischer bei der Bestimmung des Silbers[1]) und des Quecksilbers[2]) oder von H. J. Wichmann[3]) bei der

[1]) Hellmut Fischer, Grete Leopoldi und H. v. Uslar, a. a. O. — [2]) Hellmut Fischer und Grete Leopoldi, a. a. O. — [3]) H. J. Wichmann, C. W. Murray, M. Harris, P. A. Clifford, J. H. Loughrey und F. A. Vorhes jun., Journ. Ass. Off. Agr. Chem. **17**, 108 (1934); vergl. diese Ztschrft. **107**, 70 (1936).

Bestimmung des Bleis gezeigt werden konnte, lassen sich auch „Mischfarben", d. h. bestimmte Farbtöne eines Gemisches von Dithizonat und freiem Dithizon für sehr einfache quantitative Verfahren verwenden.

Bei der Extraktion des Zinks mit überschüssigem Dithizon aus der mit Acetat gepufferten Lösung, erhält man in der CCl_4-Schicht eine Lösung, die sich aus purpurrot gefärbtem Zinkdithizonat und grün gefärbtem, freiem Dithizon zusammensetzt. Der Farbton eines solchen Gemisches ändert sich bei Anwendung einer nicht zu dunkel gefärbten Reagenslösung (z. B. 2—6 *mg* Dithizon auf 100 *ccm* CCl_4) bereits recht deutlich bei nur geringen Veränderungen im Gehalt an einer der beiden Komponenten. Man kann also bei quantitativer Extraktion des Zinks mit bestimmten Raumteilen Reagenslösung den erhaltenen Farbton mit entsprechend hergestellten Standardlösungen (von gleichem p_H-Wert, gleiche Raumteile) vergleichen und damit das Zink bestimmen[1]).

Die auf dem Mischfarbenprinzip aufgebaute Methodik hat den Vorteil, daß der Arbeitsgang der Entfernung des Dithizonüberschusses durch Auswaschen mit Natriumsulfid fortfällt, womit sich auch die Zahl der möglichen Fehlerquellen, die ja erfahrungsgemäß mit steigender Zahl der Einzeloperationen zunehmen kann, verringern dürfte.

Der Vergleich der Mischfarben kann praktisch z. B. visuell in geeigneten Glascylindern erfolgen, von welchen einer die Lösung mit dem zu untersuchenden Farbton und die übrigen eine Reihe von Lösungen mit abgestuftem bekanntem Zinkgehalt mit entsprechenden Farbtönen enthalten. Man kann den Vergleich auch, wie es Clifford und Wichmann getan haben, in einem für colorimetrische p_H-Messung üblichen Keilcolorimeter vornehmen, wobei man also nur eine grüne Dithizonlösung und eine rote Zinkdithizonatlösung als Standardlösungen verwendet. Die genauesten Werte dürfte schließlich ein lichtelektrisches Colorimeter oder ein Pulfrich-Photometer ergeben.

Alle diese Verfahren verlangen, wenn man nicht jedesmal umständliche Eichungen vornehmen will, entweder Standardlösungen oder zum mindesten eine Reagenslösung konstanten Titers. Besonders einfach ist daher ein Verfahren, bei dem im wesentlichen nur vorgeschrieben werden muß, daß der Vergleich mit einem gleichen Volumen derselben Reagenslösung von sonst beliebigem Titer durchgeführt wird.

Die Arbeitsvorschrift für diese Methode soll etwas eingehender wiedergegeben werden.

Man extrahiert das Zink mit der Reagenslösung quantitativ in der oben (S. 253) beschriebenen Weise, wobei die vereinigten Extrakte also eine CCl_4-Lösung von irgendeinem zwischen Purpur und Grün liegenden Farbton ergeben. Ein gleiches Volumen Reagenslösung, wie bei der

[1]) Wenn Lösungen sich schwer auf den gleichen p_H-Wert einstellen lassen, empfiehlt sich Zersetzung des aus der Versuchslösung extrahierten Dithizonates mit bestimmtem Raumteil Säure und nochmalige Extraktion des Zinks aus der nunmehr in bestimmter Weise gepufferten Säure.

Extraktion benötigt wurde, dient nunmehr als Vergleichslösung. Man kann die beiden CCl_4-Lösungen gegebenenfalls auch noch mit abgemessenen Raumteilen CCl_4 oder Dithizonlösung versetzen, um eine für den Vergleich besonders geeignete Färbung zu erhalten. Für den Farbvergleich kann man geeignete, gleich große Glascylinder mit eingeschliffenem Stopfen verwenden. Für Zinkmengen unter etwa 20 γ wählt man zweckmäßig Cylinder von z. B. 25 *ccm*, für Zinkgehalte zwischen etwa 20 und 50 γ solche von 50 *ccm* Inhalt. Zu der für den Vergleich bestimmten CCl_4-Lösung gibt man zunächst ein vorschriftsmäßig gepuffertes (zinkfrei gemachtes) Lösungsgemisch aus Natriumacetat und Säure in gleicher Zusammensetzung und Volumen, wie oben (S. 255) für die Herstellung der Vergleichslösungen angegeben wurde. Man setzt nun unter kräftigem Schütteln anteilweise kleine Mengen einer Zinksalzlösung bekannten Gehaltes zu der Vergleichslösung. Zur Durchführung der Analysen, deren Werte weiter unten angegeben werden, dient eine mit doppelt destilliertem Wasser angesetzte Zinksulfatlösung mit einem Gehalt von z. B. 4 γ Zn/*ccm*. Die zur Extraktion verwendete Reagenslösung braucht nicht vorher gereinigt zu werden.

Unter ständigem Vergleich der Farbtöne der zu untersuchenden und der zum Vergleich dienenden Lösung wird zu letzterer so lange Zinklösung hinzugesetzt, bis ihr Farbton mit dem der zu analysierenden Lösung übereinstimmt. Diejenige Zinkmenge, welche die Gleichheit im Farbton herbeiführt, ist gleich der gesuchten.

Bei visueller Beobachtung kann die Ermittlung dieses Punktes z. B. in der Weise geschehen, daß man die Zinkmengen feststellt, die eine gerade noch unterhalb und soeben oberhalb dieses Punktes liegende Abweichung von der Übereinstimmung bewirken. Das Mittel zwischen beiden Werten kommt dem gesuchten Wert sehr nahe. Auch hier kann der Farbvergleich natürlich gegebenenfalls in einem Colorimeter durchgeführt werden[1]).

Das vorstehend beschriebene Verfahren steht zwischen colorimetrischen und maßanalytischen Methoden. Ein rein titrimetrisches Verfahren, das bereits in einem zusammenfassenden Aufsatz[2]) kurz erwähnt wurde, beruht auf dem Prinzip der „extraktiven Titration" der Zinklösung mit einer Lösung von Dithizon in CCl_4. Eine neutrale Zinklösung wird im Scheidetrichter anteilweise unter kräftigem Schütteln mit kleinen Mengen der Dithizonlösung versetzt. Die CCl_4-Schicht wird, so lange sie noch die reine Purpurrotfärbung des Zinkkomplexes aufweist, abgelassen. Die Extraktion wird fortgesetzt, bis eine Veränderung des Farbtones nach Violett durch eine geringe Menge überschüssigen Dithizons auftritt. Die verbrauchte Menge Dithizon der vorher gegen eine Zinklösung bekannten Gehaltes eingestellten Reagenslösung entspricht dem gesuchten Zinkgehalt. (Ein Atom Zn verbindet sich bekanntlich mit zwei Molekülen Dithizon.) Eine Wiederholung der Titration mit mengen-

[1]) Bei Titration der Vergleichslösung ist zwar das Volumen der wäßrigen Schicht meist von dem entsprechenden Volumen der zu untersuchenden Lösung verschieden, doch wird das Ergebnis durch diese Unterschiede nur wenig oder garnicht beeinflußt. — [2]) Hellmut Fischer, a. a. O.

mäßig feiner abgestuften Zusätzen in der Nähe des Umschlages ermöglicht im Bedarfsfall eine recht genaue Ermittlung des Endpunktes. Was die Frage der Haltbarkeit und Aufbewahrung der Reagenslösung anbelangt, so sei auf die Beschreibung des grundsätzlich gleichen Titrationsverfahrens des Silbers in einer früheren Arbeit[1]) verwiesen.

Die direkte Titration von Zink mit Dithizon besitzt allerdings zum Unterschied von der entsprechenden Bestimmung des Silbers den Nachteil, daß ihre Durchführbarkeit an einen bestimmten, engen p_H-Bereich gebunden ist. Man kann die Titration z. B. nicht in der schwach sauren, mit Acetat gepufferten Lösung ausführen, da hier zur quantitativen Abtrennung des Zinks ein von Schwankungen der Acidität stark abhängiger Überschuß an Dithizon erforderlich ist. Bei einem p_H-Wert von 5,1 verbraucht man aus diesem Grunde noch merklich mehr Dithizon, als der Äquivalenz entspricht. Bei einem p_H-Wert von 7,5 findet man richtige Werte, während bei p_H 7,7 bis 7,8 bereits zu wenig Dithizon verbraucht wird. In diesem Fall geht in der Nähe des Endpunktes bereits Dithizon als gelb gefärbtes Alkalisalz in die wäßrige Schicht über und beteiligt sich also nicht mehr am Umsatz. Bei Anwendung von $CHCl_3$ statt CCl_4 ist der Einfluß des p_H-Wertes geringer.

In den meisten Fällen wird es, schon mit Rücksicht auf die Anwesenheit anderer Elemente, nicht möglich sein, die Titration von vornherein bei dem günstigen p_H-Wert durchzuführen. Man wird fast immer zunächst das Zink durch Extraktion aus acetatgepufferter Lösung isolieren. Der zinkhaltige Extrakt wird mit einer Natriumacetat und Säure enthaltenden, zinkfreien Lösung (wie zur Herstellung der colorimetrischen Vergleichslösung, S. 255) gewaschen und dann mit einigen *ccm* verdünnter Salzsäure geschüttelt. Unter Zersetzung des Zinkdithizonats geht das Zink wieder quantitativ in die wäßrige Schicht, die von der CCl_4-Phase abgetrennt und auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft wird. Man nimmt nun den Rückstand mit 10 *ccm* destilliertem Wasser und 10 *ccm* 5%iger Natriumacetatlösung (zinkfrei) auf und titriert die Lösung in der oben angegebenen Weise mit eingestellter Dithizonlösung.

An Stelle des stark vom p_H-Wert abhängigen, direkten Titrationsverfahrens kann man sich besser einer indirekten Methode bedienen, welche auf die Titration des Silbers in saurer Lösung zurückgeführt wird[1]). Diese erfordert zunächst die gleichen Vorbereitungen wie die colorimetrische Methode (Extraktion aus acetatgepufferter Lösung, Entfernung des Dithizonüberschusses durch Waschen mit Na_2S-Lösung, vergl. S. 253). Der Extrakt wird dann zur Entfernung anhaftender Sulfidreste mindestens 2mal mit destilliertem Wasser gewaschen und dann mit etwa 1%iger Salpetersäure zersetzt. In diesem Fall wird nun für die weitere Bestimmung nicht die wäßrige Lösung, sondern die CCl_4-Schicht, welche das dem Zink äquivalente Dithizon enthält, verwendet. Man setzt zu der von der wäßrigen Phase abgetrennten Lösung ein bestimmtes Volumen einer sehr verdünnten, schwach salpetersauren Silbernitratlösung bekannten Ag-Gehaltes und schüttelt gut durch. Die Menge Ag-Lösung wird so bemessen, daß bei vollständiger Bindung des Dithizons

[1]) Hellmut Fischer, Grete Leopoldi und H. v. Uslar, a. a. O.

zu gelb gefärbtem Silberdithizonat noch ein geringer Ag-Überschuß verbleibt, der dann mit gegen Ag eingestellter Dithizonlösung zurücktitriert wird. Daß ein solcher Überschuß vorhanden ist, erkennt man daran, daß die gelbe Färbung der CCl_4-Schicht bei Zusatz einer weiteren, abgemessenen Menge Ag-Lösung unverändert bleibt. Die Ag-Lösung stellt man sich aus einer konzentrierteren Vorratslösung von etwa 0,2—0,3 *mg* Ag-Gehalt im *ccm* durch Verdünnen auf das 20fache Volumen mit chlorfreiem destilliertem Wasser zweckmäßig vor Ausführung der Bestimmung her. Vor Rücktitration mit Dithizonlösung wird die Ag-haltige, wäßrige Schicht von der Ag-Dithizonatlösung getrennt. Die Bestimmung geschieht nach der in einer früheren Arbeit (Bestimmung des Silbers) ausführlich beschriebenen Vorschrift.

In den folgenden beiden Tabellen V und VI sind die Ergebnisse einer Anzahl Zinkbestimmungen enthalten, die nach den verschiedenen, oben beschriebenen Verfahren durchgeführt worden sind. Bei der „Misch-

Tabelle V.

Verfahren	Angewendet γ Zn	Gefunden γ Zn	Fehler γ	Fehler %
Colorimetrisch	37,4	36,8	— 0,6	— 1,6
	37,4	37,9	+ 0,5	+ 1,3
	16,6	16,8	+ 0,2	+ 1,2
	16,6	17,2	+ 0,6	+ 3,6
	6,2	6,6	+ 0,4	+ 6,4
	6,2	6,0	— 0,2	— 3,2
Mischfarbenmethode	33,2	34,0	+ 0,8	+ 2,4
	33,2	34,1	+ 0,9	+ 2,7
	16,6	16,2	— 0,4	— 2,4
	8,3	7,9	— 0,4	— 4,8
	6,2	6,4	+ 0,2	+ 3,2
	4,1	4,1	± 0	± 0

farbenmethode“ wurde die einfachste Form der Titration der Vergleichslösung bis zur annähernden Farbgleichheit gewählt und der Vergleich visuell (in Glascylindern) durchgeführt.

Die Übereinstimmung zwischen den angewendeten und den gefundenen Zinkmengen ist beim colorimetrischen Verfahren, der Mischfarbenmethode und der indirekten Titration recht befriedigend. Bei der direkten Titration erhält man zwar auch durchaus brauchbare Werte, doch ist die Schwankungsbreite der Fehler merklich größer. Sie ist durch die erwähnte Empfindlichkeit der Methode gegen geringe Abweichungen im p_H-Wert bedingt.

Tabelle VI.

Verfahren	Angewendet γ Zn	Gefunden γ Zn	Fehler γ	Fehler %
Direkte Titration	46,8	47,0	+ 0,2	+ 0,4
	23,4	23,1	— 0,3	— 1,3
	23,4	24,3	+ 0,9	+ 3,8
	23,4	23,5	+ 0,1	— 0,4
	2,3	2,7	+ 0,4	+ 17,4
	2,3	2,5	+ 0,2	+ 8,7
Indirekte Titration	83,0	83,5	+ 0,5	+ 0,6
	51,8	52,9	+ 1,1	+ 2,1
	20,7	20,9	+ 0,2	+ 1,0
	20,7	20,5	— 0,2	— 1,0
	7,8	8,0	+ 0,2	+ 2,6
	4,2	4,5	+ 0,3	+ 7,1

Was die Anwendungsmöglichkeiten der verschiedenen Verfahren anbelangt, so wird man bei weniger häufig vorkommenden Einzelanalysen die maßanalytischen, bei Serienanalysen die colorimetrischen Verfahren bevorzugen. Die „Mischfarbenmethode" eignet sich wegen ihres besonders geringen Aufwandes an Vorbereitungen und Mitteln besonders als Schnellverfahren im Betrieb.

V. Quantitative Bestimmung von Zink neben anderen Elementen.

Die Bestimmung von Zink neben Elementen, die mit Dithizon keine Komplexverbindungen ergeben, läßt sich ohne weiteres nach den verschiedenen Verfahren durchführen. Die Extraktion erfolgt stets in der im vorigen Abschnitt (bei der colorimetrischen Bestimmung) beschriebenen Weise. Bei dem colorimetrischen und den beiden maßanalytischen Verfahren ist es zweckmäßig (soweit nicht bereits vorgesehen), die vereinigten Zink-Dithizonatextrakte vor ihrer Weiterverarbeitung 1—2mal mit destilliertem Wasser zu waschen, um anhaftende Reste der Begleitelemente zu entfernen.

In der Tabelle VII (S. 261) sind als Beispiele die Ergebnisse einer Reihe von Zinkbestimmungen neben verschiedenen, nicht mit Dithizon reagierenden Elementen enthalten. Die Analysen sind z. T. nach dem colorimetrischen Verfahren (1. und 2. Längsspalte), nach der Mischfarbenmethode (3. und 4. Spalte) und der indirekten Titration (5. und 6. Spalte) ausgeführt worden.

Hier, wie auch bei den später angegebenen Untersuchungen, mußten manche der Lösungen der Begleitelemente zuvor mit Dithizon von Zinkspuren gereinigt werden.

Tabelle VII.

Anwesend	1. Angewendet γ Zn	2. Gefunden γ Zn	3. Angewendet γ Zn	4. Gefunden γ Zn	5. Angewendet γ Zn	6. Gefunden γ Zn	Bemerkungen
250 *mg* Mg	37,4	37,7	30,3	29,7	—	—	
	16,6	17,1	12,5	12,2	—	—	
	6,2	6,3	3,3	3,4	—	—	
50 *mg* Fe^{III}	16,6	17,9	33,2	33,7	41,5	42,4	Beim Mischfarbenverfahren 7 *mg* Fe; Zusatz von 1 *ccm* 10%iger Seignette-Salzlösung.
	16,6	18,0	16,6	16,9	12,4	12,1	
	6,2	7,3	6,2	5,9	4,2	4,4	
100 *mg* Mn	37,4	37,3	24,9	24,0	—	—	Beim Mischfarbenverfahren 15 *mg* Mn.
	16,6	17,1	9,5	8,6	—	—	
	6,2	6,3	5,4	4,7	—	—	
100 *mg* Cr^{III}	29,1	29,8	—	—	—	—	
	16,6	16,0	—	—	—	—	
	8,3	8,8	—	—	—	—	
100 *mg* As^{V}	37,4	36,4	31,1	32,8	41,5	41,6	
	16,6	16,5	17,4	17,0	16,6	17,3	
	6,2	6,4	5,4	5,6	6,2	6,7	

Wie sich aus den Beispielen der Tabelle ergibt, kann man Zink mit recht guter Übereinstimmung noch in Gehalten von 10^{-2} bis 10^{-3} % bestimmen. Selbstverständlich ist hier wie auch bei Anwesenheit anderer Metalle (s. w. unten) ohne weiteres die Bestimmung von Prozenten und Zehntelprozenten Zink möglich.

Für die Bestimmung von Zink neben solchen Metallen, die komplexe Dithizonate bilden können, müssen natürlich ebenso wie beim qualitativen Nachweis geeignete Maßnahmen zur Ausschaltung störender Einflüsse getroffen werden. Die Ausführung der Zinkbestimmung nach den oben gegebenen Vorschriften können folgende Metalle hindern: Kupfer, Quecksilber und die Edelmetalle, ferner Wismut, Cadmium, ZinnII, ThalliumI, Kobalt und, in größeren Mengen, Blei und Nickel. Es lag nahe, zur Vermeidung von Störungen die bereits beim qualitativen Nachweis erprobten Verfahren anzuwenden. Für diesen Zweck kamen in Betracht: einmal die Abscheidung edlerer Metalle mit einem starken Reduktionsmittel, z. B. mit unterphosphoriger Säure oder deren Salzen, ferner die Tarnung dieser und einer Anzahl anderer Metalle durch Thiosulfat. Die Eignung beider Verfahren wurde untersucht.

Zur Reduktion versetzt man etwa 10—20 *ccm* der schwach mineralsauren Lösung, welche Zink und das reduzierbare Metall enthält, mit etwa 1—2 *ccm* einer 10%igen Natriumhypophosphitlösung (mit Dithizon zinkfrei gemacht) und erhitzt unter Umrühren bis zum Sieden. Man hält die Lösung einige Minuten bei dieser Temperatur, bis sich das ausgeschiedene Metall grobflockig zusammengeballt hat. Die Lösung wird filtriert (aschefreies Filter), mit etwas destilliertem Wasser nachgewaschen und mit einigen *ccm* einer stärkeren Dithizonlösung (z. B. 10 *mg* Dithizon in 100 *ccm* CCl_4) extrahiert, bis die Lösung rein grün bleibt. Auf diese Weise werden in Lösung verbliebene Reste des edleren Metalls entfernt. Nachdem die wäßrige Lösung nunmehr anschließend mit Natriumacetatlösung in der im Abschnitt III beschriebenen Weise gepuffert worden ist, kann das Zink quantitativ extrahiert und bestimmt werden. Für die Bestimmung eignen sich die colorimetrische und die Mischfarbenmethode am besten. Bei der indirekten Titration mit Ag-Lösung muß das anhaftende Hypophosphit mit destilliertem Wasser vollständig ausgewaschen werden, was etwas unbequem ist. In der folgenden Tabelle VIII (S. 263) sind die Ergebnisse einiger Bestimmungen neben Cu, Ag und Hg zusammengefaßt.

Die Ergebnisse dürften bei einem Fehler von etwa —5 bis —10% in den meisten Fällen vollständig befriedigen. Immerhin ist die Genauigkeit etwas geringer als bei den übrigen Zinkbestimmungen, was offenbar darauf beruht, daß zumeist ein wenig Zink von den Metallniederschlägen mitgerissen wird. In ähnlicher Weise dürfte übrigens auch die Bestimmung von Zink neben Gold und Palladium durchzuführen sein.

Tabelle VIII.

Anwesend	Colorimetrisch		Mischfarbenverfahren	
	Angewendet γ Zn	Gefunden γ Zn	Angewendet γ Zn	Gefunden γ Zn
10 *mg* Cu	33,2	30,9	33,2	31,1
	16,6	15,2	20,7	18,4
	8,3	7,1	8,3	6,4
15 *mg* Hg	35,3	33,5	24,9	23,7
	20,8	19,8	11,2	10,3
	6,2	6,6	6,2	5,5
100 *mg* Ag	37,4	36,3	29,0	27,5
	16,6	16,8	20,7	18,4
	6,2	7,0	8,3	6,4

Die Tarnung mit Thiosulfat läßt sich nach den Erfahrungen beim qualitativen Nachweis mit den Metallen Cu, Hg, Ag, Au, Pd, Pb, Bi und Cd durchführen. Bei der Untersuchung der Verwendbarkeit dieses Verfahrens für die quantitative Bestimmung wurde daher die Anwesenheit dieser Metalle (abgesehen von Au) berücksichtigt. Das eingehende Studium dieser Verfahren hat ergeben, daß es für die quantitative Bestimmung von Zink neben allen untersuchten Metallen außer Cadmium durchaus brauchbar ist.

Infolge teilweiser Komplexbindung durch Thiosulfat reagiert allerdings das Zink träger als bei Abwesenheit dieser Verbindung, weshalb bei der Extraktion besonders sorgfältig durchmischt werden muß. (Etwa 1 Minute schütteln, z. B. kurz vor Beendigung der Extraktion, beim ersten Auftreten der Grünfärbung.)

Die Vorbereitungen für die Extraktion sind die gleichen wie bei den bisher geschilderten Verfahren. Zu der mit Acetat gepufferten Lösung setzt man die zur Tarnung erforderliche Menge Natriumthiosulfat (z. B. in Form einer Lösung von 50 *g* Thiosulfat aq. in 100 *ccm* Wasser; die Lösung wird vorher mit Dithizon zinkfrei gemacht). Die zweckmäßig je *mg* Metall anzuwendenden Thiosulfatmengen sind in der Tabelle IX (S. 265) angegeben. Es ist empfehlenswert, auch in solchen Fällen eine geringe Menge Thiosulfat (z. B. 250 *mg*) zuzusetzen, wo die erwähnten Metalle nicht als Hauptbestandteile der zu untersuchenden Substanz vorhanden sind. Einige der Metalle, vor allem Kupfer, werden sehr häufig spurenweise als Verunreinigungen auftreten. Bei Verwendung des Thiosulfatzusatzes erübrigt sich die vorherige Extraktion aus mineralsaurer Lösung zur Abtrennung dieser Verunreinigungen (vergl. S. 253).

Nach der üblichen Extraktion dürfen die vereinigten Extrakte zunächst nicht mit destilliertem Wasser gewaschen werden. Die tarnende Wirkung des Thiosulfates nimmt mit zunehmendem p_H-Wert ganz erheblich ab, um schließlich in neutralen oder alkalischen Lösungen überhaupt aufzuhören. Beim Waschen mit Wasser würde eine verdünnte, nahezu neutrale Lösung der noch anhaftenden Metallmengen entstehen, deren Reaktion mit Dithizon nun trotz Anwesenheit von Thiosulfat nicht mehr gehindert werden würde. Es würde sich also das Metall nunmehr nicht bloß mit dem überschüssigen Dithizon, sondern (bei den edleren Metallen) auch mit dem Zinkdithizonat umsetzen und damit sogar das Zink aus der CCl_4-Phase verdrängen.

Zum Auswaschen der anhaftenden Metallreste verwendet man daher vielmehr eine Waschlösung, die schwach sauer reagiert und eine ausreichende Menge Thiosulfat enthält. Für diesen Zweck hat sich z. B. folgende Mischung bewährt: 300 *ccm* 5%ige Natriumacetatlösung, 10 *ccm* 50%ige Natriumthiosulfatlösung und 40 *ccm* 10%ige Salpetersäure, insgesamt aufgefüllt auf 500 *ccm*. Das Gemisch wird mit Dithizon gereinigt.

Die vereinigten Extrakte werden 2—3mal mit je etwa 5 *ccm* Waschlösung gewaschen. Für den Fall der colorimetrischen Bestimmung wird dann einmal mit destilliertem Wasser und mindestens 2mal mit der Natriumsulfidlösung nachgewaschen (nach Entfernung von Dithizon muß die wäßrige Schicht farblos bleiben).

Das colorimetrische Verfahren ist bei Anwendung von Thiosulfat den übrigen Methoden vorzuziehen. Für den Fall der indirekten Titration muß nach der Behandlung mit Na_2S-Lösung so lange mit destilliertem Wasser nachgewaschen werden, bis die abgetrennte wäßrige Schicht sulfidfrei ist. Das wiederholte Auswaschen macht dieses Verfahren ziemlich unbequem. Die Mischfarbenmethode kann bei Anwesenheit von Thiosulfat leicht unsichere Werte ergeben. Es ist oft nicht zu vermeiden, daß noch in geringen Mengen Dithizonate der zu tarnenden Metalle entstehen und in den Extrakt gelangen. Die sich ergebende Beeinflussung des Farbtons verhindert zwar noch keineswegs die qualitative Erkennung des Zinks, wohl aber erschwert der abweichende Farbton bereits die quantitative Bestimmung des Metalls mit Hilfe der Mischfarben. Bei dem colorimetrischen Verfahren werden hingegen die noch etwa vorhandenen Reste Schwermetall-Dithizonat durch Waschen mit der thiosulfathaltigen Lösung und mit der Sulfidlösung praktisch vollkommen entfernt.

Es muß noch auf den Umstand hingewiesen werden, daß sich unter den Bedingungen der Bestimmung neben Thiosulfat zuweilen etwas Metallsulfid als Sol oder flockige Trübung infolge teilweiser Zersetzung des komplexen Thiosulfates bilden kann. Die Extraktion des Zinks wird jedoch durch diese Erscheinung nicht gehindert, wenn man dafür

sorgt, daß die CCl_4-Phase sauber, möglichst ohne Mitnahme von Sulfidflocken abgetrennt wird. Anhaftende Reste der CCl_4-Lösung werden durch Nachwaschen mit reinem Tetrachlorkohlenstoff isoliert.

In der folgenden Tabelle IX ist eine Anzahl Analysenbeispiele wiedergegeben, bei denen das colorimetrische Verfahren angewendet wurde.

Tabelle IX.

Anwesend	Thiosulfatzusatz *mg* je *mg* Metall	Colorimetrisch		Bemerkungen
		Angewendet γ Zn	Gefunden γ Zn	
10 *mg* Cu	etwa 500—600	24,0	27,6	
		16,6	16,2	
		8,3	8,8	
10 *mg* Hg	etwa 650—750	29,0	28,2	
		16,6	16,2	
		8,3	8,7	
10 *mg* Bi	etwa 300—350	29,0	28,0	0,5 *ccm* 25 %ige Seignette-Salzlösung (zinkfrei) zugesetzt
		16,6	16,1	
		8,3	8,9	
100 *mg* Ag	etwa 50—60	33,2	32,0	
		16,6	16,2	
		8,3	8,9	
125 *mg* Pb	etwa 32—40	29,0	28,3	
		16,6	16,8	
		8,3	8,7	

Wie die obige Zusammenstellung zeigt, lassen sich mit dem Tarnungsverfahren recht gute Ergebnisse erzielen. In den angegebenen Metallen können Zinkgehalte von 10^{-2} %, in manchen Fällen von 10^{-3} % bestimmt werden. Besonders bemerkenswert ist die Bestimmung von Zn-Spuren im Blei, die auf anderem Wege nicht gelingt. (Ohne Thiosulfat stören bereits mehr als etwa 200 γ Pb.)

Wie schon erwähnt wurde, führt die Tarnung mit Thiosulfat beim Cadmium im Falle der quantitativen Zn-Bestimmung nicht zum Ziel. Das Cadmium wird auch durch sehr große Thiosulfatüberschüsse nicht vollständig getarnt. Es reagieren auch dann immer noch geringe Mengen Cd mit Dithizon, die zwar beim qualitativen Nachweis noch keine Rotviolettfärbung, sondern nur eine dunkelviolette Mischfarbe ergeben. Das mit dem Zink gemeinsame extrahierte Cadmiumdithizonat läßt sich jedoch nicht einwandfrei abtrennen, so daß zu hohe, und infolge abweichender Färbung unsichere Werte erhalten werden.

Neben einem geringen Cd-Überschuß kann jedoch Zn noch direkt ohne Tarnung einwandfrei bestimmt werden. Bei der colorimetrischen Bestimmung von Zn neben z. B. 70 γ Cd (vergl. Tabelle X, S. 268) muß der Zn und Cd enthaltende Extrakt zur vollständigen Entfernung des Cadmiums etwa 5—6mal mit Natriumsulfidlösung gewaschen werden.

Zweiwertiges Zinn reagiert, wie schon früher erwähnt wurde, ähnlich wie Zink. Vor Ausführung des qualitativen Nachweises wird es mit EisenIII-chlorid zu 4wertigem Metall oxydiert und damit unschädlich gemacht. Für die quantitative Bestimmung von Zink neben Zinn erschien es vorteilhafter, die schon bei der entsprechenden Bestimmung von Blei benutzte Methode der Verflüchtigung des Zinns durch Abrauchen mit einem Gemisch von Brom und Bromwasserstoffsäure anzuwenden. Zu diesem Zweck wird das als Metall oder Zinnchlorür vorliegende Zinn. z. B. 100 *mg*, mit 5 *ccm* einer Br_2/HBr-Mischung (20 *ccm* Br_2: 100 *ccm* konz. Bromwasserstoffsäure) auf dem Wasserbad zur Trockne abgeraucht. Der Rückstand wird noch einmal mit etwa 1 *ccm* Königswasser aufgenommen und abgeraucht. Man löst ihn dann in 0,5 *ccm* 10%iger Salpetersäure, verdünnt mit etwas destilliertem Wasser und puffert zur Zn-Bestimmung in der üblichen Weise mit Natriumacetat. Tabelle X (S. 268) zeigt, daß man noch 10^{-3} % Zink bequem auf diese Weise bestimmen kann.

Die Bestimmung von Zink neben Aluminium bereitet an sich keine grundsätzlichen Schwierigkeiten, da dieses Element kein komplexes Dithizonat ergibt. In vorschriftsmäßig gepufferten Al-Salzlösungen erfolgt die Zn-Extraktion jedoch träger als unter normalen Bedingungen. Es muß daher sehr sorgfältig durchgeschüttelt werden. Bei Anwesenheit sehr großer Mengen Al (100 *mg* und mehr), z. B. zur Reinheitsbestimmung des Metalls, extrahiert man besser aus einer tartrathaltigen, schwach ammoniakalischen Lösung (Nähe des Lackmusumschlages[1]). In einem Blindversuch muß gegebenenfalls der Zn-Gehalt des Ammoniaks ermittelt werden. Die Extraktion erfolgt hier sehr rasch (Zn + etwa vorhandene andere Schwermetalle). Der Extrakt wird mit verdünnter Mineralsäure gewaschen, wobei Zn quantitativ in die wäßrige Schicht übergeht. Diese wird abgetrennt und mit Acetat gepuffert. Es wird dann Zn in der üblichen Weise extrahiert und bestimmt.

Größere Mengen Nickel reagieren unter den Bedingungen der Zinkbestimmung mit Dithizon und färben die CCl_4-Schicht je nach Menge braun-violett bis braun-grün. (Rötliche Färbungen rühren anscheinend von Verunreinigungen des Nickels her.) Da jedoch Zink bevorzugt vor Nickel reagiert, und außerdem geringe Nickelmengen noch nicht stören, ist eine quantitative Bestimmung neben einem größeren Überschuß an Nickel

[1]) In schwach alkalischen Lösungen stört Tartrat die Zn-Reaktion nicht (vergl. hingegen die Verhältnisse in schwach saurer Lösung S. 251).

noch durchaus möglich, wenn eine doppelte Extraktion ausgeführt wird. Es wird zunächst unter den üblichen Bedingungen extrahiert, bis die Dithizonlösung keinen violetten, sondern ständig einen schmutzig braun-grünen Ton zeigt. Die vereinigten Extrakte werden mit destilliertem Wasser und dann 2mal mit je etwa 2,5 *ccm* verdünnter Salzsäure gewaschen. Bei der Behandlung mit Säure geht das Zink wieder in die wäßrige Schicht über. Die saure Lösung wird sorgfältig abgetrennt und auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft. Man nimmt mit 0,5 *ccm* n-Salzsäure auf, setzt 6 *ccm* 5%ige $NaC_2H_3O_2$-Lösung hinzu und bestimmt das Zink in dieser Lösung in der üblichen Weise. Eine solche doppelte Extraktion empfiehlt sich übrigens auch in Gegenwart größerer Mengen Thallium. Wie Tabelle X (S. 268) zeigt, kann man bei doppelter Extraktion Zehntel-Prozente Zink im Nickel bestimmen. Handelt es sich um noch geringere Zinkgehalte, so ist es notwendig, die Bestimmung in Gegenwart von Cyanid auszuführen.

In diesem Fall neutralisiert man die schwach saure Lösung annähernd mit verdünnter NH_3-Lösung[1]) und gibt so viel 5%ige KCN-Lösung hinzu, daß der entstandene Niederschlag wieder gelöst ist. Man säuert nun durch tropfenweisen Zusatz von verdünnter Salpetersäure (etwa 15%ig) vorsichtig an, bis Kongopapier wiederum soeben blau ist, und versetzt die Lösung mit Natriumacetatlösung im etwa ½ Volumen der zu untersuchenden Lösung beim Umschlagspunkt.

Es muß darauf geachtet werden, daß beim Ansäuern ein Säureüberschuß über die Acidität beim Umschlagspunkt vermieden wird. Der sonst etwa ausfallende schleimige Niederschlag (dieser kann durch Abstumpfen wieder vollständig in Lösung gehen) reißt leicht das anwesende Zink fast vollständig mit, so daß in diesem Fall eine Extraktion des Zinks mißlingt. Bei vorsichtigem Ansäuern bleibt die Lösung hingegen klar und kann ohne Schwierigkeit zur quantitativen Bestimmung des Zinks dienen.

Die Trennung der beiden Schichten nach der Umsetzung geht etwas langsamer vor sich als ohne Anwesenheit von Cyanid. Man läßt daher im Scheidetrichter einige Minuten stehen. Für die Tarnung von 100 *mg* Nickel reichen etwa 13 *ccm* der 5%igen KCN-Lösung aus.

In der gleichen Weise geschieht die Bestimmung von Zink neben Kobalt. Zur Tarnung von 100 *mg* Co werden z. B. 14 *ccm* der 5%igen KCN-Lösung benötigt.

Tabelle X (S. 268) zeigt die Ergebnisse einiger Bestimmungen von Zn neben Cd, Sn, Al, Ni und Co, die unter den oben mitgeteilten Bedingungen ausgeführt wurden.

[1]) Ein etwaiger Zn-Gehalt ist durch Blindprobe zu ermitteln.

Tabelle X.

Anwesend	Colorimetrisch		Mischfarbenverfahren		Bemerkungen
	Angewendet γ Zn	Gefunden γ Zn	Angewendet γ Zn	Gefunden γ Zn	
0,07 *mg* Cd	20,8	20,6	—	—	Mischfarbenverfahren ist ungeeignet
	12,4	12,8	—	—	
	6,2	6,6	—	—	
150 *mg* Sn	35,3	34,9	24,9	24,0	Sn verflüchtigt mit Br_2/HBr-Gemisch
	16,6	16,9	14,5	14,9	
	6,2	6,6	8,3	9,4	
15 *mg* Al	37,3	36,4	33,2	34,0	—
	16,6	17,4	20,7	20,3	
	6,6	7,0	8,3	7,1	
100 *mg* Al	29,0	28,2	—	—	Doppelte Extraktion (vgl. oben)
	16,6	16,2	—	—	
	6,2	7,0	—	—	
10 *mg* Ni	29,0	30,0	—	—	Doppelte Extraktion
	16,6	17,2	—	—	
	8,2	8,8	—	—	
100 *mg* Ni	29,7	30,4	—	—	Tarnung mit KCN
	12,7	12,2	—	—	
	6,3	6,0	—	—	
100 *mg* Co	21,2	22,2	—	—	Tarnung mit KCN
	12,7	13,0	—	—	
	6,4	6,8	—	—	

Die in der obigen Tabelle angegebenen Zahlen erweisen die Brauchbarkeit des Zinkbestimmungsverfahrens auch in Gegenwart der genannten Elemente.

Es bleibt zum Schluß noch zu erwähnen, daß auch die Bestimmung von Zink wie alle Dithizonverfahren nicht in Gegenwart stark oxydierender Substanzen ausgeführt werden darf. Während dreiwertiges Eisen und Salpetersäure z. B. nicht stören, verhindern freie Halogene, salpetrige Säure, Chromsäure und deren Salze, Permanganate, Hypochlorite usw. die Reaktion.

Zusammenfassung.

1. Der qualitative Nachweis von Zink mit Dithizon kann durch Anwendung von $Na_2S_2O_3$ als Tarnungsmittel spezifisch eingestellt

werden (Tarnung von Ag, Cu, Hg, Au, Bi, Cd, Pb). Es stören Co, Pd und SnII.

2. Durch KCN (in schwach saurer Lösung) können Co, Ni und Pd vollständig getarnt werden. Eine Unterscheidung von Zn-Färbungen einerseits und von Co-, Ni-, Pd-Färbungen, die bei der Dithizonreaktion auftreten, andrerseits ist außerdem durch ihr verschiedenartiges Verhalten zu Ammoniumsulfidlösungen möglich.

3. Bei gemeinsamer Verwendung von $Na_2S_2O_3$ und KCN gelingt (nach Überführung von etwa vorhandenem ZinnII in ZinnIV) eine Tarnung sämtlicher störender Elemente. Der Nachweis von Zn wird dadurch zu einer „Spezialreaktion".

4. Zink kann mit Dithizon quantitativ bestimmt werden. Geeignet sind folgende Verfahrensarten: Colorimetrische Bestimmung, Mischfarbenverfahren, direkte Titration, indirekte Titration.

5. Die quantitative Bestimmung von Zn gelingt direkt neben allen anderen Elementen. Zur Tarnung von Ag, Cu, Hg, Bi, Pb eignet sich Thiosulfat, von Co und Ni Kaliumcyanid.

6. In allen Elementen außer Cd können direkt noch Zn-Spuren von 10^{-2} bis 10^{-3}% bestimmt werden. Die Zn-Bestimmung neben Cd gelingt bei nicht zu großem Überschuß an Cd.

Mikromethode zur Bestimmung der Säurezahl des Ricinusöles.

Von

L. Szebellédy und St. Tanay.

Mitteilung aus dem I. Chemischen Institut
der Kgl. Ung. Péter Pázmány-Universität zu Budapest.
(Direktor: Prof. publ. ord. Dr. T. Széki.)

[Eingegangen am 3. September 1936.]

Herr B. Augustin, der Direktor der Kgl. Ungarischen Heilpflanzen-Versuchsstation, war so freundlich, unsere Aufmerksamkeit darauf zu lenken, daß es notwendig sei, eine Methode zur Bestimmung der Säurezahl des Ricinusöles auszuarbeiten, die es ermöglichen würde, die Säurezahl des aus einem einzelnen Ricinuskern preßbaren Öles zu bestimmen.

Da aus einem einzelnen Ricinuskern höchstens 0,20—0,30 *g* Öl zu gewinnen sind, zur Bestimmung der Säurezahl von Ölen aber bekanntlich 5,0—10,0 *g* Öl angewendet werden, war es klar, daß allein die Ausarbeitung und Anwendung einer Mikromethode zum Ziel führen konnte. Bei der Mikroanalyse beeinflussen aber die Fehlerquellen der Grundmethode die

Ergebnisse der Bestimmungen in erhöhtem Maße, deshalb war es unser Bestreben, die erkennbaren Fehlerquellen soweit als möglich auszuschalten.

Nach dem Ungarischen Arzneibuch IV wird die Säurezahl der Öle und damit auch die des Ricinusöles auf folgende Art festgestellt:

Es werden 5,60 *g* des zu untersuchenden Fettes oder Öles in eine 50 *ccm*-Glasflasche mit Glasstopfen eingewogen und mit ungefähr 10 *ccm* neutralisiertem hochprozentigen Alkohol und 0,01—0,02 *g* Phenolphthalein versetzt. In die Flasche wird nun aus einer feinen Bürette unter Umschütteln so viel 0,1 n-Lauge hinzugefügt, daß sich die Flüssigkeit dauernd rosa färbt. Die Anzahl *ccm* verbrauchter Maßlösung ist die Säurezahl.

Das Verfahren enthält folgende Fehlerquellen:

1. Die Verseifung des Öles. Die übrigen im Ungarischen Arzneibuch IV angeführten Öle sind in konzentriertem Alkohol unlöslich, und es werden mit dem Alkohol nur die in ihnen enthaltenen freien Fettsäuren ausgeschüttelt, die dann titriert werden. Das Ricinusöl ist jedoch selbst in 90%igem Alkohol vollkommen löslich[1]). Folglich können bei der Titration die in die alkoholische Lösung einfallenden Tropfen 0,1 n-Lauge in der Einfallstelle, wo also die Lauge noch in gewissem Überschuß ist, eine geringe Verseifung des Ricinusöles verursachen. Dieser Fehler erhöht die Säurezahl.

2. Die Hydrolyse der im Laufe der Titration entstehenden fettsauren Kaliumsalze. Die Fettsäuren sind bekanntlich schwache Säuren, deren Kaliumsalze sich entsprechend dem Verdünnungsgrad mit Wasser hydrolytisch spalten, und zwar in stark dissoziiertes Kaliumhydroxyd und in kaum dissoziierte Fettsäuren. Daher reagiert ihre Lösung mehr oder weniger alkalisch. Aus diesem Grunde beobachtet man die Endreaktion vor dem Erreichen des Äquivalenzpunktes. Dieser Fehler verringert also die Säurezahl.

3. Der Indikatorfehler. Das zur Beobachtung der Endreaktion angewendete Phenolphthalein ist ein sogenannter einfarbiger Indikator, der in saurer Lösung farblos, in alkalischer Lösung gefärbt ist. Die einfarbigen Indikatoren zeigen aber die Endreaktion je nach der Menge des angewendeten Indikators bei verschiedenen p_H-Werten an. Wenn man mehr Indikator anwendet, so tritt die Endreaktion nach Verbrauch von weniger Maßlösung ein, nimmt man weniger Indikator, so ist der Verbrauch an Maßlösung größer. Dieser Fehler kann also die Säurezahl erhöhen oder erniedrigen.

4. Der durch den Kohlensäuregehalt der Luft bedingte Fehler. Bei dem Einfließen der Maßlösung in die Flüssigkeit tritt bei

[1]) Ungarisches Arzneibuch IV.

der Öffnung der Flasche die Kohlensäure der Luft ein, wird beim Schütteln der Flasche durch den Alkohol absorbiert und, da das Phenolphthalein gegen Kohlensäure empfindlich ist, in ihrer Gesamtmenge als Fettsäure mittitriert. Dieser Fehler erhöht die Säurezahl.

Zur Ausschaltung der unter 1. erläuterten Fehlerquelle muß das Ricinusöl mit einem Lösungsmittel versetzt werden, welches nur die Fettsäuren löst, das Ricinusöl hingegen nicht. Zu diesem Zweck stellten wir zuerst Versuche mit konzentriertem (98%igem) Methylalkohol an, der konzentrierte Methylalkohol löst jedoch das Ricinusöl. Hierauf verdünnten wir den Methylalkohol stufenweise mit Wasser, bis sich das Öl und die alkoholische Lösung nach dem Umschütteln in zwei Schichten trennten. Es stellte sich heraus, daß 90%iger Methylalkohol für unseren Zweck bereits geeignet ist.

Um die unter 2. erläuterte Fehlerquelle auszuschalten, muß als Maßlösung eine mit 90%igem Methylalkohol statt mit Wasser bereitete Lauge angewendet werden. In diesem Fall verändert sich das prozentuale Verhältnis von Alkohol zu Wasser in der Lösung nicht, ganz gleich wie viel Maßlösung, von der Säurezahl abhängig, angewendet wird. Die 10% Wasser, die in dem von uns angewendeten Lösungsmittel enthalten sind, verursachen sowieso nur minimale Hydrolyse, die vernachlässigt werden kann, und außerdem ist der Grad der Hydrolyse bei kleinerer oder größerer Säurezahl immer der gleiche, man erhält also vergleichbare Werte. Die Säurezahl des aus reifen Ricinussamen gepreßten Öles liegt etwas unter 1, während die Säurezahl des aus ranzigen Ricinussamen gepreßten Öles, nach Mitteilung von Herrn B. Augustin die Zahl 30 überschreiten kann. Arbeitet man nach dem Ungarischen Arzneibuch IV, so werden im ersten Fall 10 *ccm* hochprozentiger Alkohol mit 1 *ccm*, im zweiten Fall ebenfalls 10 *ccm* des gleichen Alkohols mit 30 *ccm* wäßriger Lösung im Laufe der Titration verdünnt, so daß die Hydrolyse um so größer wäre, je größer die Säurezahl ist. Bei einer Säurezahl von 30 würde der Alkoholgehalt der Flüssigkeit auf 25% sinken, wohingegen die Flüssigkeit mindestens 40% Alkohol enthalten muß, damit die Säurezahl bestimmbar ist[1]).

Um die unter 3. erläuterte Fehlerquelle auszuschalten, d. h. um immer die gleiche Indikatormenge anzuwenden, lösten wir im voraus 1% Phenophthalein in dem zum Lösen der Fettsäuren angewendeten 90%igen Methylalkohol und wendeten von dem auf diese Weise vorbereiteten und sorgfältig neutralisierten Lösungsmittel stets genau die gleiche Menge an.

Um die unter 4. erörterte Fehlerquelle zu beseitigen, gebrauchten

[1]) Lunge-Berl, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, 8. Aufl. IV, S. 431 (1933).

wir als Titrationsgefäß eine Flasche mit ganz engem Hals und eingeschliffenem Glasstopfen.

Die Säurezahl eines guten Ricinusöles muß nach dem Ungarischen Arzneibuch IV weniger als 1 betragen. Ist die Säurezahl 1, so wird, wenn man nach dem Arzneibuch arbeitet, auf 5,60 *g* Öl 1 *ccm* 0,1 n-Lauge verbraucht. Wenn nur 0,56 *g* Öl eingewogen werden, so verbraucht man 0,1 *ccm*, beim Einwägen von nur 0,10 *g* ungefähr 0,02 *ccm* 0,1 n-, bezw. 0,20 *ccm* 0,01 n-Maßlösung. Zum genauen Abmessen solch kleiner Mengen muß eine Mikrobürette angewendet werden. Wenn wir nun in Betracht ziehen, daß mit einer alkoholischen Lösung gearbeitet wird, deren Volumen, also zugleich ihr Titer, in bedeutend höherem Maße von der Temperatur abhängig ist als das der wäßrigen Lösungen, so wird es klar, daß die Mikrovolumenbestimmung am zweckmäßigsten mit einer entsprechenden Gewichtsbürette durchgeführt wird. In diesem Fall fällt nämlich der durch die Temperatur bedingte Fehler weg.

Aus obigem Grund verwendeten wir bei den Titrationen die von einem von uns[1]) konstruierte Mikrogewichtsbürette, deren Hauptbestandteil eine entsprechend abgeänderte ärztliche „Rekord"-Spritze ist. Indem hinsichtlich des Gebrauchs des Instruments auf den angeführten Aufsatz hingewiesen wird, muß nur noch bemerkt werden, daß die methylalkoholische Maßlösung das zum Schmieren des Kolbens der Spritze und des Konus der Nadel angewendete Hahnfett in geringem Maße löst, deshalb darf nur hartes, ausschließlich aus Ceresin und Vaselin bestehende Hahnfett gebraucht werden. Außerdem soll der Kolben nur ganz dünn geschmiert werden, und nur der Konus gründlich. Die analytische Waage, auf der das Instrument gewogen wird, soll in demselben Raum untergebracht werden wie der Arbeitstisch, damit das Wägen und die Titration bei gleicher Temperatur durchgeführt werden. Sonst kann es nämlich vorkommen, daß während des Wägens ein Tropfen von dem Ende der Nadel herunterfällt, obwohl nach Schluß der Titration die Maßflüssigkeit aus der Nadel mit dem Kolben sorgfältig zurückgesaugt wird. Das kann vorkommen, wenn die Temperatur des Wägeraumes zufällig höher ist als die des Laboratoriums, sich also in der Wärme die methylalkoholische Maßlösung ausdehnt.

Als Titrationsgefäß gebrauchten wir zur Bestimmung der Säurezahl von 0,56 *g* Ricinusöl einen Meßcylinder mit Glasstopfen von 5 *ccm* Inhalt, zur Bestimmung der Säurezahl von 0,10 *g* Öl das Gefäß mit Fuß, das die Abb. 47 (S. 273) in natürlicher Größe wiedergibt. Das Gefäß ist etwa 7 *cm* lang, der Durchmesser beträgt 5 *mm*, der Inhalt 2 *ccm*; es ist in 0,05 *ccm* eingeteilt. Der Hals ist besonders eng, sein Durchmesser beträgt nur 2 *mm*. Das Gefäß ist mit einem gut eingeschliffenen

[1]) L. Szebellédy und O. Clauder, diese Ztschrft. **105**, 26 (1936).

Glasstopfen verschlossen. Bei dem Titrieren kann natürlich die Nadel der Spritze leicht in den Hals des Gefäßes eingeführt werden. Die Einteilung auf dem Gefäß dient dazu, daß in einem Orientierungsversuch die ungefähre Menge der benötigten Maßlösung bestimmt wird, und im nächsten Versuch beobachten wir an der Einteilung des Gefäßes während der Titration aus der Vergrößerung des Volumens der Flüssigkeit die ungefähre Menge der verbrauchten Maßlösung und wissen so im voraus, wann die kritischen Tropfen kommen, bei denen die Titration beendet wird und vorsichtig gearbeitet werden muß, um die Titration gegebenenfalls mit dem Bruchteil eines Tropfens zu beenden. Dieses Verfahren hat zwei Vorteile: Erstens wird die Titration beschleunigt, wenn man den größten Teil der Maßflüssigkeit auf einmal hinzufügen kann und nur die letzten Tropfen einzeln zuzugeben braucht. Zweitens wird die Titration genauer, denn so braucht der Stopfen nicht so oft entfernt und der Inhalt des Gefäßes umgeschüttelt werden; es tritt also weniger Kohlensäure aus der Luft in das Gefäß ein. Nach der Titration waschen und spülen wir das Gefäß mit konzentriertem Alkohol. Die Waschflüssigkeit wird am einfachsten mit Hilfe eines Capillartrichters in das Gefäß eingeführt und herausgesaugt. Das Heraussaugen sowie das Trocknen des Gefäßes geschieht mittels einer Wasserstrahlpumpe.

Abb. 47.

Wir wogen 0,56 *g* Ricinusöl ein und bestimmten die Säurezahl mit methylalkoholischer 0,1 n-Lauge, während wir die Säurezahl von 0,10 *g* Öl mit methylalkoholischer 0,01 n-Lauge bestimmen. Die methylalkoholische 0,01-Lauge wird am besten auf folgende Art bereitet: Zunächst wird die Dichte des Methylalkohols festgestellt und darauf so viel Wasser hinzugefügt, daß die Konzentration des Methylalkohols 90% beträgt. Dann wird 1% Phenolphthalein darin gelöst. Anschließend wird so viel methylalkoholische ungefähr 0,1 n-Kalilauge hinzugetropft, bis schwache Rosafärbung eintritt. Der Alkohol löst ziemlich viel Kohlensäure, also wird ziemlich viel Lauge zur Neutralisation benötigt. Endlich bereiten wir aus dem so vorbereiteten Alkohol eine 0,01 n-Kalilauge, und zwar dem Gewicht nach berechnet, da aus einer Gewichtsbürette titriert wird. Es soll etwa 10% mehr KOH genommen werden als berechnet, da das Carbonat ausgefällt und dadurch der Titer der Lösung geschwächt wird. Um den Titer der Lauge zu bestimmen, wird in das Maßgefäß etwa 1 *ccm* 0,01 n-Salzsäure mit genau bekanntem Titer mit Hilfe der Mikrogewichtsbürette eingewogen und mit der methylalkoholischen

0,01 n-Kalilauge mit unbekanntem Titer, die 1% Phenolphthalein enthält, titriert. Zum Feststellen des Titers genügen zwei Parallelversuche.

Auf Grund der obigen Überlegungen und nach der erläuterten Meßtechnik arbeitend, erhielten wir mit einem aus einer Apotheke stammenden Ricinusöl folgende Versuchsergebnisse:

Zuerst bestimmten wir die Säurezahl des Ölmusters nach der Vorschrift des Ungarischen Arzneibuches IV. Wir wogen immer genau 5,60 *g* Öl ein und erhielten als Mittelwert von 6 Bestimmungen die Säurezahl 0,73.

Bei den folgenden Versuchen wogen wir den zehnten Teil der im Arzneibuch vorgeschriebenen Mengen, nämlich 0,56 *g* Ricinusöl in einen enghalsigen Meßcylinder (mit Glasstopfen) von 5 *ccm* Inhalt genau ein und versetzten mit 1 *ccm* 1% Phenolphthalein enthaltendem, auf blaß Rosa neutralisiertem 98%igen Methylalkohol. Nach heftigem Umschütteln löste sich das Ricinusöl in dem Methylalkohol. Nun bestimmten wir die Säurezahl mit Hilfe der beschriebenen Mikrogewichtsbürette, die mit unter Verwendung von 98%igem Methylalkohol bereiteter 0.1 n-Kalilauge gefüllt war. Folgende Tabelle faßt unsere Versuchsergebnisse zusammen:

Nr.	Eingewogenes Öl *g*	Verbraucht 0,1 n-Kalilauge *g*	Säurezahl
1	0,5812	0,0621	0,60
2	0,5764	0,0615	0,60
3	0,5752	0,0642	0,63
4	0,5700	0,0591	0,58
5	0,5830	0,0635	0,61
6	0,5688	0,0604	0,60
		Mittelwert	0,60

Vergleicht man mit dem Ergebnis der Methode des Arzneibuches, so fanden wir die Säurezahl mit der Mikromethode ungefähr 0,1 niedriger, was wir darauf zurückführen, daß durch die Anwendung unseres Titrationsgefäßes der durch die Luft-Kohlensäure verursachte Fehler ausgeschaltet wurde, der die Säurezahl sonst erhöht hätte.

Im Verlauf der weiteren Versuche verdünnten wir den Methylalkohol mit Wasser, bis beim Schütteln mit Ricinusöl in dem bei den Versuchen angewendeten Verhältnis nach kurzem Stehen zwei getrennte Phasen entstanden: eine obere, alkoholische und eine untere, ölige Schicht. Diesen günstigen Zustand erreichten wir durch Verdünnen des Alkohols auf 90%. In einer folgenden Versuchsserie untersuchten wir nun, in welchem Fall bessere Ergebnisse erzielt wurden: bei Anwendung von

98%igem Methylalkohol, bei dem Methylalkohol und Öl sich nicht trennen, oder bei Anwendung von 90%igem Methylalkohol, bei dem zwei Phasen entstehen. Zu diesem Zweck wogen wir 0,56 *g* Ricinusöl in den im vorigen Versuch angewendeten enghalsigen Meßkolben von 5 *ccm* Inhalt ein und versetzten es mit 1 *ccm* 1% Phenolphthalein enthaltendem, auf blaß Rosa neutralisiertem 90%igen Methylalkohol. Nach heftigem Umschütteln ließen wir das Gemisch kurze Zeit stehen, worauf es sich in zwei Phasen trennte. Dann bestimmten wir die Säurezahl mit Hilfe der beschriebenen Mikrogewichtsbürette mit 0,1 n-Kalilauge, die mit 90%igem Methylalkohol bereitet worden war. Folgende Tabelle faßt die Versuchsergebnisse zusammen:

Nr.	Eingewogenes Öl *g*	Verbraucht 0,1 n-Kalilauge *g*	Säurezahl
1	0,5538	0,0482	0,49
2	0,5810	0,0522	0,50
3	0,5570	0,0503	0,51
4	0,5794	0,0526	0,51
5	0,5670	0,0509	0,50
6	0,5745	0,0520	0,51
		Mittelwert	0,50

Die bei der Anwendung der beiden verschieden konzentrierten Methylalkohole sich ergebende Differenz von 0,1 stammt daher, daß bei der Titration des homogenen Gemisches von 98%igem Methylalkohol-Öl eine geringe Verseifung des Öles eintritt und sich dadurch ein höherer Wert ergibt.

Endlich führten wir Versuche durch, um festzustellen, ob die obige Methode die Bestimmung der Säurezahl bei Einwägen von nur 0,10 *g* Öl ermöglicht. Zu dieser Versuchsreihe gebrauchten wir das im ersten Teil dieser Arbeit beschriebene und in der Abb. 47 (S. 273) dargestellte Mikrotitrationsgefäß. Es wurde 0,10 *g* Öl genau in das Mikrotitrationsgefäß eingewogen und mit 0,20 *ccm*, 1% Phenolphthalein enthaltendem, auf blaß Rosa neutralisiertem 90%igen Methylalkohol versetzt. Die Bestimmung der Säurezahl wurde mit 0,01 n-Kalilauge durchgeführt, die mit 90%igem Methylalkohol bereitet worden war. Zum Beobachten der Endreaktion ist es zweckmäßig, das Titrationsgefäß vor eine weiße Glasplatte in Augenhöhe zu heben und durch die methylalkoholische Schicht horizontal hindurchzuschauen, da die blaß-rosa Färbung so besser zu beobachten ist.

Das Ergebnis unserer Bestimmungen ist in folgender Tabelle zusammengefaßt:

Nr.	Eingewogenes Öl *g*	Verbraucht 0,01 n-Kalilauge *g*	Säurezahl
1	0,1132	0,0972	0,48
2	0,1192	0,1038	0,49
3	0,1138	0,0988	0,49
4	0,1082	0,0962	0,50
5	0,1244	0,1086	0,49
6	0,1126	0,0992	0,49
			Mittelwert 0,49

Es ist ersichtlich, daß wir, nach dem oben angegebenen Verfahren arbeitend, beim Einwägen von 0,56 *g* Ricinusöl und Titration mit 0,1 n-Lauge sowie beim Einwägen von 0,10 *g* Ricinusöl und Titration mit 0,01 n-Lauge innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmende Ergebnisse erhielten.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

P. Haas.

Mikrochemie[1]). Anorganische qualitative Analyse. P. Krumholz und O. Kruh[2]) führen den Cadmiumnachweis durch Fällung des Cadmiums als Selenid aus ammoniakalischer Lösung mit cyanidhaltiger Alkaliselenidlösung und nachfolgende Grenzschichtanreicherung nach Ausschütteln der neutralsalzhaltigen Flüssigkeit mit Äther[3]) aus. *Reagens:* 1 *g* Natriumselenid wird in wenig heißem Wasser gelöst, die Lösung auf 100 *ccm* verdünnt und mit einer konz. Lösung von 0,5 *g* KCN versetzt. (Nach Filtrieren in gut verschlossener Flasche im Dunkeln einige Tage haltbar.) 1. Nachweis von Cd allein: In einem 10 *ccm*-Probierglas werden 2 *ccm* der ammoniakalischen, ammoniumsalzhaltigen Probelösung mit 1 Tropfen einer 25%igen KCN-Lösung zum Sieden erhitzt. Dann gibt man 5 Tropfen Reagens zu, kühlt durch Einstellen in kaltes Wasser und schüttelt mit 1 *ccm* Äther gut durch. Das rotbraune Häutchen an der Grenzfläche ist am besten gegen weißen Hintergrund erkennbar. *Erfassungsgrenze:* 2,5 γ Cd; *Grenzkonzentration:* 1:800000. 2. Cd-Nachweis neben Cu nach Überführung des Kupfers in komplexes Cyanid: 2 *ccm* der ammoniakalischen, ammoniumsalzhaltigen Lösung werden zum Sieden erhitzt; die blaue Farbe der Lösung wird durch Zutropfen von 25%iger KCN-Lösung eben beseitigt. Nach Zusatz

[1]) Fortsetzung und Schluß des Berichtes in Heft 3 des Bandes **106**. Vergl. diese Ztschrft. **106**, 104 (1936). — [2]) Mikrochemie **17**, 210 (1935). — [3]) Siehe F. Feigl, diese Ztschrft. **74**, 380 (1928) und Tü. R., S. 134 (1935).

weiterer 1—2 Tropfen Cyanidlösung kocht man auf, versetzt mit 5 Tropfen Reagens und äthert aus. *Erfassungsgrenze:* 4 γ Cd; *Grenzkonzentration:* 1:500000. (Beides neben 12000facher Cu-Menge.) 3. Neben Ni und Co: Wie 2. Bei vorsichtigem Unterschichten der Ätherphase mit Wasser mittels einer Capillarpipette tritt das Häutchen deutlich hervor. *Erfassungsgrenze:* 4 γ Cd; *Grenzkonzentration:* 1:500000. (Beides neben 5000facher Ni-, 2500facher Co-Menge.) 4. Cd-Nachweis neben Zn: Die Probe wird zuerst nach (1) behandelt. Auf Reagenszusatz fällt graues Zn-Selenid aus, das je nach der Cd-Menge mehr oder weniger bräunlich ist. Man setzt nun KCN zu, bis das Zinkselenid gelöst ist, kühlt ab und schüttelt mit Äther aus. *Erfassungsgrenze:* 5 γ Cd; *Grenzkonzentration:* 1:400000. (Beides neben 5000facher Zn-Menge.) 5. Cd-Nachweis neben Cu, Ni, Co und Zn: Bis zum Reagenszusatz wie (2). Nun wird eine bei größeren Zn-Mengen auftretende Fällung von Zinkselenid durch Zutropfen von KCN-Lösung beseitigt und die Lösung nach dem Erkalten ausgeäthert. *Erfassungsgrenze:* 5 γ Cd; *Grenzkonzentration:* 1:400000. (Beides neben 2500facher Menge Cu, 200facher Menge Zn, 1000facher Menge Co, 1000facher Menge Ni.)

In einem Reagensglas kann der Nachweis auch als *Tropfenreaktion* ausgeführt werden, zum Tüpfeln auf Papier ist er ungeeignet.

Eine alkoholische Lösung von p-Aminophenol, besser die seines Hydrochlorids, gibt nach S. Augusti[1]) kennzeichnende violette Färbungen.

I. Tüpfelreaktion auf Cu: 1 Probetropfen wird auf der Tüpfelplatte mit 1—2 Tropfen einer 2%igen Lösung von p-Aminophenolhydrochlorid in 96%igem Alkohol versetzt. Cu: Violettblaue bis violette Trübung oder Fällung[2]), verschärft durch Zusatz 1 Tropfens Essigsäure zur Probelösung. *Erfassungsgrenze:* 0,25 γ Cu; *Grenzkonzentration:* 1:160000. Der Nachweis wird weder gehemmt noch gehindert durch $Ag^{\cdot}$, $Pb^{\cdot\cdot}$, $Hg^{\cdot\cdot}$, $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$, $Sn^{\cdot\cdot}$, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $NH_4^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $Li^{\cdot}$. Cl', NO_3', SO_4'' hemmen die Reaktion auch dann nicht, wenn sie in verhältnismäßig bedeutender Menge vorhanden sind. Die Reaktion auf $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ ist ähnlich, siehe unten. Wäßriges Reagens liefert minder scharfe Ergebnisse und rötere Fällungen.

II. Tüpfelreaktion auf $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$: Auf Filtrierpapier oder Tüpfelplatte wie I; auch die Bedingungen sind dieselben. *Erfassungsgrenze:* 0,069 γ $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$; *Grenzkonzentration:* 1:360000. Während der anfangs ebenso gefärbte Cu-Niederschlag beim Stehen eine rötlichere Farbe annimmt[3]), wird der $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Niederschlag beim Stehen blauer. Sowohl die $Cu^{\cdot\cdot}$- als die $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Fällung wird als Innerkomplexsalz gedeutet. Beide sind in Wasser unlöslich, in Alkohol mit violetter Farbe löslich. Auch die *makrochemische Ausführung* beider Reaktionen wird in der Originalarbeit angegeben.

---

[1]) Mikrochemie **17**, 118 (1935). — [2]) Mit abnehmender Cu-Menge wird der Ton immer rötlicher. — [3]) Bei $Cu(NO_3)_2$ wird er blauer.

J. V. Dubský, A. Okáč und J. Trtílek[1]) exemplifizieren ihre Annahmen[2]) über die Wismut charakterisierenden Atomgruppen an zahlreichen von ihnen dargestellten, meist ringförmigen S-Verbindungen (Tabellen und Einzelheiten im Original). Für das Mercaptothiodiazol wird die Bezeichnung „Mercaptosulfothiobiazol" eingeführt. Es wird zusammen mit seinem Phenylderivat unter dem Namen „Wismutiol" zum Bi-Nachweis empfohlen.

Die Verfasser beschreiben I. eine modifizierte Reaktion mit Thioharnstoff[3]): Die farblose, schwach saure Probelösung wird mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure auf $Ag^{\cdot}$- und $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Ionen geprüft. Sind diese anwesend, so fügt man Salzsäure bis zu ihrer vollständigen Ausfällung hinzu. $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ und CrO_4'' enthaltende Probelösungen sind mit Na_2SO_3 + Salzsäure oder mit Alkohol zu reduzieren. Farbige Lösungen sind zu verdünnen, bis 1 Tropfen der Lösung fast farblos erscheint. Nun gibt man auf Fitrierpapier 1 Kryställchen Thioharnstoff, auf dieses 1 Tropfen schwach saurer Probelösung. Das Kryställchen färbt sich gelb, das umgebende Filtrierpapier orange- bis citronengelb. *Erfassungsgrenze:* 1 γ Bi; *Grenzkonzentration:* 1:30000. $Pb^{\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$, $Hg^{\cdot\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$, $As^{\cdot\cdot\cdot}$, $Sn^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $NH_4^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$ stören nicht. Die durch $Hg^{\cdot\cdot}$-Salze auf dem Krystall erzeugte schwarze Fällung stört die gelbe Ringbildung nicht. Eisencyan-Ionen, $Sb^{\cdot\cdot\cdot}$ (in größeren Mengen ebenfalls Gelbfärbung) und starke Oxydationsmittel außer NO_3' und NO_2' stören.

II. Wismutiolreaktion: Wie J. V. Dubský und A. Okáč[4]). *Reagens:* Wie bei J. V. Dubský und A. Okáč oder in 1%iger alkoholischer Lösung. *Ausführung:* Auf der *Tüpfelplatte* oder im *Porzellantiegel* mit je 1 Tropfen Reagens und Probelösung. Beim Tüpfeln auf *Papier* setzt man besser zuerst 1 Tropfen alkoholischer Reagenslösung, dann 1 Tropfen Bi-Lösung zu: Orangegelber Fleck in der Mitte des fast farblosen Reagenstropfens. *Erfassungsgrenze:* 2 γ Bi; *Grenzkonzentration:* 1:15000. $Cd^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, Alkali- und Erdalkali-Ionen stören nicht wesentlich. Ausschaltung der Behinderung durch Ionen der H_2S-Gruppe und $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$. $Ag^{\cdot}$: Nach dessen Ausfällung durch verdünnte Salzsäure ist der Bi-Nachweis ungestört. $Pb^{\cdot\cdot}$: Nach Zusatz von verdünnter Salzsäure kann man noch 6 γ Bi (Grenzverhältnis Bi:Pb = 1:500) nachweisen. $Hg_2^{\cdot\cdot}$: Nach Ausfällung mit Salzsäure kann man noch 3 γ Bi (Grenzverhältnis Bi:Hg = 1:240) nachweisen. Neben $Hg^{\cdot\cdot}$ sind Erfassungsgrenze und Grenzverhältnis schlecht. $Cu^{\cdot\cdot}$: Nach Behandlung mit überschüssigem Kaliumcyanid kann man $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$ nachweisen. $Sb^{\cdot\cdot\cdot}$: Gelber Fleck. Das Grenzverhältnis Bi:Sb ist ungünstig. $Sn^{\cdot\cdot}$: Rein gelber Fleck. Durch die tiefere Farbe des Bi-Salzes

[1]) Mikrochemie **17**, 332 (1935). — Siehe A. Jílek, vergl. diese Ztschrft. **96**, 267 (1934). — [2]) Siehe J. V. Dubský, A. Okáč und B. Okáč, vergl. diese Ztschrft. **97**, 97 (1934). — J. V. Dubský und A. Okáč, diese Ztschrft. **96**, 268 (1934). — J. V. Dubský und J. Trtílek, diese Ztschrft. **96**, 412 (1934). — Insbesondere J. V. Dubský, A. Okáč, B. Okáč und J. Trtílek, diese Ztschrft. **98**, 184 (1934). — [3]) Siehe A. Jílek, a. a. O. — [4]) Diese Ztschrft. **96**, 268 (1934).

lassen sich noch 12 γ Bi erkennen; Grenzverhältnis Bi:Sn = 1:200. $Fe^{\cdots}$-Salze und andere Oxydantien sind auf geeignete Weise zu reduzieren; H_2O_2 wird fortgekocht. NO_3' beeinflußt die Reaktion nur wenig. Die Reaktion ist also auf Tüpfelpapier nur in speziellen Fällen anwendbar, wohl aber zur Identifizierung abgetrennter Bi-Salze, besonders auf der Tüpfelplatte.

Nach N. S. Poluektoff[1]) sind der Germanium- und der Borsäure einige Reaktionen gemeinsam. 1. Die zuerst von M. A. Tchakirian[2]) beobachtete Bildung von stärker sauren Komplexen der Germaniumsäure (analog der Borsäure) mit Mannit, Glycerin und Glucose und der auf dem gleichen Prinzip beruhende Borsäurenachweis von Fr. L. Hahn[3]) ermöglichen eine Tüpfelreaktion auf Germaniumsäure: 1 Tropfen einer schwach sauren Natriumgermanatlösung wird mit 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung vermischt und tropfenweise mit 0,01 n-Natronlauge bis zur Rosafärbung versetzt. Fügt man etwas Mannit zu, so verschwindet oder verblaßt die Färbung, je nach der Ge-Menge. *Erfassungsgrenze:* 2,5 γ Ge (0,05 *ccm*); *Grenzkonzentration:* 1:20000. 2. Die Chinalizarinreaktion auf Borsäure nach F. Feigl und P. Krumholz[4]) gelingt auch mit GeO_2 und den Salzen der Germaniumsäure, ausgehend von 1 Tropfen der alkalischen oder sauren Probelösung (frei von Cl′ und Br′!). *Erfassungsgrenze:* 5 γ Ge; *Grenzkonzentration:* 1:10000. Fluoride sind durch Abdampfen mit konz. Schwefelsäure zu entfernen. 3. Die Reaktion der Lösung von p-Nitrobenzolazo-chromotropsäure[5]) in konz. Schwefelsäure mit Germaniumsäure ist von geringem analytischen Wert.

A. S. Komarowsky und N. S. Poluektoff[6]) weisen kleine Germaniummengen mit Hilfe der Molybdänsäure-Benzidin-Tüpfelreaktion in 1 Tropfen der alkalischen oder schwach sauren Probelösung, wie in „Tü. R.", S. 327 angegeben, nach. Bereits F. Feigl[7]) hatte auf die Verwertbarkeit der Germaniummolybdänsäure[8]) zu einer Tüpfelreaktion hingewiesen[9]). 1. In Abwesenheit anderer Elemente[10]): Germanium gibt in Abwesenheit von SiO_2 und P_2O_5 sowie von Ionen, die unmittelbar Molybdänsäure reduzieren, Blaufärbung. *Erfassungsgrenze:* 0,25 γ Ge (0,025 *ccm*); *Grenzkonzentration:* 1:100000. 2. Das Germanium wird nach Destillation als $GeCl_4$ aus salzsaurer Lösung (3,5—4 n an HCl) nachgewiesen, um den Einfluß der störenden Elemente (siehe oben)

[1]) Mikrochemie **18**, 48 (1935). — [2]) Compt. rend. **187**, 229 (1928); vergl. diese Ztschrft. **98**, 284 (1934). — [3]) Diese Ztschrft. **98**, 283 (1934). — [4]) Mikrochemie, Pregl-Festschrift, S. 77 (1929); vergl. diese Ztschrft. **98**, 284 (1934). — [5]) A. S. Komarowsky und N. S. Poluektoff, Mikrochemie **14**, 317 (1934); vergl. diese Ztschrft. **102**, 283 (1935). — [6]) Mikrochemie **18**, 66 (1935). — [7]) Tü. R., S. 27, 49, 50 (1935). — Siehe Kieselsäurereaktion von F. Feigl und P. Krumholz, Mikrochemie, Pregl-Festschrift, S. 82 (1929); vergl. diese Ztschrft. **79**, 213 (1930). — [8]) A. Brukl, Monatsh. f. Chem. **56**, 179 (1930). — R. Schwarz und H. Giese, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **63**, 2428 (1930). — [9]) Ge-Farbreaktion von Schwarz und Giese (a. a. O.), analog F. Oberhauser und J. Schormüller, vergl. diese Ztschrft. **81**, 60 (1930) (SiO_2). — [10]) Molybdatreagens: 1,5 *g* Ammonmolybdat, in 10 *ccm* Wasser gelöst, versetzt man mit 10 *ccm* konz. Salpetersäure.

teilweise zu beseitigen[1]). *Ausführung:* Der Destillationsapparat ist eine Modifikation des von F. Feigl[2]) angegebenen. Er stellt eine etwa 4 *ccm* fassende Glashülse mit flachem Boden und kugelförmigem wassergefüllten Aufsatz (Skizze im Original) dar. 1—2 Tropfen der schwach alkalischen Probelösung werden in der Glashülse zur Trockne verdampft und nach dem Erkalten mit 3 Tropfen 4 n-Salzsäure versetzt. Nach Aufsetzen der Kugel erwärmt man vorsichtig auf einem Drahtnetz. Das Destillat läßt man in einem Schälchen wie unter (1) reagieren, unter Zusatz von 5 bis 6 Tropfen gesättigter Natriumacetatlösung. *Erfassungsgrenze:* 2 γ Ge. Fluoride werden, wie vorher angegeben, entfernt. 3. Nachweis von Germanium neben Arsen und Selen erfolgt nach Destillation im Chlorstrom[3]): Nach Eindampfen mit 1 Tropfen 30%igem Wasserstoffperoxyd und 1—2 Tropfen Ammoniak wird der Rückstand mit einem Kryställchen $KMnO_4$ und 2 Tropfen 4 n-Salzsäure versetzt und destilliert. Mit dem Destillattropfen wird (1) ausgeführt; nur ist nach Zusatz des Molybdatreagenses 1 Tropfen 5%iger Na_2SO_3-Lösung zuzusetzen. *Erfassungsgrenze:* 10 γ Ge neben 1000facher Se-Menge (als SeO_2) oder 800facher As-Menge.

Germaniumnachweis in Erzen, Mineralien und technischen Produkten siehe unter „Technische Anwendungen".

S. Augusti[4]) bildet die Reaktion des Mangandioxyds mit Strychnin und Schwefelsäure[5]) als Tüpfelreaktion auf $Mn^{\cdot\cdot}$ aus, nach einer Technik, die sich nur in folgendem vom $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$-Nachweis[5]) unterscheidet: statt Ammoniak nimmt man 1 Tropfen Lauge, unter sorgfältiger Vermeidung eines Überschusses; man läßt an der Luft kurz stehen; der H_2O_2-Zusatz und ebenso das zweite Eindampfen entfällt. Farbreaktion wie bei Cr, auch neben denselben Kationen wie dort. Das ähnlich wie $Mn^{\cdot\cdot}$ reagierende $Co^{\cdot\cdot}$-Ion wird, wie bei $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ angegeben, beseitigt. Nur wird nach Salzsäurezusatz das Manganhydroxyd gefällt. NO_2', NO'_3 und ClO_3' stören nicht; ähnliche Reaktionen liefern aber CrO_4'', Cr_2O_7'', $FeCy_6''''$ und $FeCy_6'''$. Der Nachweis hat eine *Erfassungsgrenze* von 0,18 γ $Mn^{\cdot\cdot}$, ist also empfindlicher als die weniger spezifische Benzidinreaktion.

Das dem Naphthazarin ähnlich gebaute Alkannin[6]) kann aus diesem Grunde, nach J. V. Dubský und E. Wagner[7]), beim Nachweis des Magnesiums und Aluminiums durch Naphthazarin ersetzt werden. 1. a) Der Mg-Nachweis in natronalkalischer Lösung

[1]) W. Geilmann und K. Brünger, Ztschrft. f. anorg. Chem. **196**, 312 (1931); vergl. diese Ztschrft. **93**, 152 (1933). — [2]) Tü. R., S. 139, Abb. 13 (1935). — [3]) L. M. Dennis, Ztschrft. f. anorg. Chem. **174**, 97 (1928). — [4]) Annali Chim. Appl. **24**, 535 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 3573 (1935). — [5]) S. Augusti, Mikrochemie **17**, 17 (1934); vergl. diese Ztschrft. **104**, 290 (1936). — [6]) H. Raudnitz und E. Stein, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **67**, 1955 (1934); ältere Arbeiten siehe im Original. — [7]) Mikrochemie **17**, 186 (1935). — Siehe auch Fr. L. Hahn, H. Wolf und G. Jäger, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **57**, 1394 (1924); vergl. diese Ztschrft. **66**, 106 (1925). — Fr. L. Hahn, Mikrochemie, Pregl-Festschrift, S. 127 (1929); vergl. diese Ztschrft. **87**, 45 (1932). — Fr. Eisenlohr, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **53**, 1476 (1920); vergl. diese Ztschrft. **67**, 300 (1925/26).

erfolgt mit 5 *ccm* Probelösung im allgemeinen nach Fr. L. Hahn (a. a. O.) unter Verwendung von 5 Tropfen 0,03%iger alkoholischer Naphthazarinlösung (bezw. 0,05%iger Alkanninlösung). Die 2,5 n-Natronlauge wird im Überschuß von ¼—½ des Probevolumens angewendet. Die *Erfassungsgrenzen* sind in beiden Fällen niedriger als bei Fr. L. Hahn: 0,5—1 *mg* Mg (5 *ccm*) in der Kälte, 50 γ (5 *ccm*) in der Wärme. 1. b) Mg-Nachweis in Äthylendiaminlösung. *Reagens:* 5 *ccm* der haltbaren, dunkelroten 0,03%igen Naphthazarinlösung werden vor Gebrauch mit 1 *ccm* 10%iger Äthylendiaminlösung versetzt. Gemisch violett[1]). Ausführung: Wenige Probetropfen werden in kleinem Proberöhrchen, bezw. in Mikroversuchsröhrchen, mit einigen Reagenstropfen versetzt und schwach erwärmt. Blindwert! *Erfassungsgrenze:* 3,4 γ Mg (1 Probetropfen, 0,5 *ccm* Wasser, 10 Tropfen Reagens) (Röhrchen); 0,35 γ (1 Probetropfen, 1 Tropfen Wasser, 2 Tropfen Reagens) (Mikroröhrchen); *Grenzkonzentration:* 1:66000. 2. Beim Al-Nachweis nach H. W. Estill und R. L. Nugent[2]) läßt sich 0,05%ige alkoholische Alkanninlösung durch 0,03%ige Naphthazarinlösung gleichwertig ersetzen. *Erfassungsgrenze:* (Alkannin) 0,1 *mg* Al (Kälte), 0,05 *mg* (Wärme); (Naphthazarin) 0,05 *mg* Al (in der Kälte nach 15 Minuten). Neben der 5fachen Zn-Menge kann man nur 0,5 *mg* Al in der Kälte, 0,1 *mg* nach Erhitzen (Alkannin) nachweisen, 0,5 *mg* Al in der Kälte (Naphthazarin). (Tabellen im Original.)

E. S. Burkser und M. L. Kutschment[3]) benutzen ein Gemisch von $AuBr_3$- und $PtBr_4$-Lösung als neues Tüpfelreagens auf Caesium und versuchen den Nachweis tüpfelcolorimetrisch[4]) zu verwerten. *Reagens:* Soll 1 Molekül $PtBr_4$ neben 2 Molekülen $AuBr_3$ gelöst enthalten. Zum Nachweis sehr kleiner Cs-Mengen in Abwesenheit von Rb empfiehlt sich die Verwendung eines Reagenses, das eine $AuBr_3$-Menge entsprechend 10% metallischem Gold und die entsprechende Pt-Menge gelöst enthält. Zum Cs-Nachweis neben Rb. *Reagens:* Lösung mit 3% Au und 1,5% Pt. Die Analyse der gebildeten Verbindung führt zur Formel $Cs_2Au_2PtBr_{12}$. *Ausführung:* 1 Tropfen Reagens wird auf Papier getupft. Auf den Fleck wird 1 Tropfen der Choridprobelösung gebracht. Cs: Grauer bis schwarzer Fleck. *Erfassungsgrenze:* 0,25 γ Cs (1 *cmm*). KCl, NaCl, LiCl, NH_4Cl beeinflussen, selbst bei höherer Konzentration, den Nachweis auch kleinerer Cs-Mengen nicht. Rb reagiert bei Konzentrationen über 2% dem Caesium analog. Cs läßt sich in 1%iger Lösung eines Gemisches von CsCl und RbCl nachweisen, wenn es dem Rb-Salz zu wenigstens 3% beigemischt ist. *Tüpfelcolorimetrie:* Man legt eine Skala an durch Auftragen einer Reihe gleich großer Reagenstropfen auf Filtrierpapier und durch reihenweisen Zusatz von je 1 Tropfen folgender CsCl-Lösungen: 2, 1, 0,9, 0,8....0,025% Cs^+. Sie ist nach Trocknen unverändert haltbar. Nun tupft man parallel zur Standardreihe eine

[1]) Nicht haltbar. — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **48**, 168 (1926); vergl. diese Ztschrft. **70**, 316 (1927). — [3]) Mikrochemie **18**, 18 (1935). — [4]) N. A. Tananaeff, Die Tüpfelmethode zur qualitativen Analyse der Kationen und Anionen. Mit einem Anhang: Tüpfelcolorimetrie (Russ.), S. 193 ff. (1934). — Siehe auch diese Ztschrft. **88**, 343 (1932).

Reihe von je 1 Tropfen einer 1%igen Lösung des Präparates auf, woraus man, wie oben, gleich große Tüpfelflecke herstellt (Genauigkeit 5—10%).

Zwei mikrochemische Nachweise des Jod-Ions von S. Augusti[1]) sind tüpfelanalytische Modifikationen: 1. Der Reaktion von R. Ciusa und A. Terni[2]): 1 Tropfen der Probelösung wird auf der Tüpfelplatte mit 1 Tropfen ammoniakalischer Mercuriammoniumnitratlösung nach R. Ciusa und A. Terni[3]) versetzt. Je nach vorhandener J′-Menge, rote bis gelbe Fällung. *Erfassungsgrenze:* 0,22 γ J′; *Grenzkonzentration:* 1:160000. 2. Der Reaktion von S. Augusti[4]). a) Freies Jod: 1 Tropfen Probelösung wird auf der Tüpfelplatte mit 1 Tropfen stark verdünnter Natronlauge[5]), dann mit 1 Tropfen 1%iger $MgSO_4$-Lösung versetzt. Positiv: Rotbraune Fällung. *Erfassungsgrenze:* 4,5 γ Jod; *Grenzkonzentration:* 1:7720. b) Jod-Ion: 1 Probetropfen wird auf der Tüpfelplatte mit 1 Tropfen verdünnter NaOCl-Lösung, dann mit 1 Tropfen 1%iger $MgSO_4$-Lösung versetzt. J′: Rotbraune Fällung. *Erfassungsgrenze:* 9 γ. Obwohl weit weniger empfindlich als die Reaktion von Ciusa-Terni, ist die von S. Augusti gut verwendbar zur Kennzeichnung anorganischer und organischer Jodide und zum Nachweis von J′ neben Cl′ und Br′ im üblichen qualitativen Analysengang.

Der Tüpfelnachweis auf Ferricyanid von E. Storfer[6]) beruht darauf, daß Trithioharnstoffcuprochlorid $(CuThi_3)Cl$[7]) mit K_3FeCy_6 einen rotvioletten, bei größerer Verdünnung einer oder beider Komponenten einen zart taubengrauen Niederschlag[8]) $(CuThi_3)_3(FeCy_6) \cdot 2\,H_2O$ erzeugt. *Reagens:* Bei 70° gesättigte wäßrige Lösung von Trithioharnstoffcuprochlorid. *Ausführung:* Streifen von Papier Nr. 604 oder 598 *g* der Firma Schleicher & Schüll werden mit frisch bereiteter Reagenslösung imprägniert und im Vakuum getrocknet. Auf dieses Papier bringt man 1 Tropfen neutraler Probelösung oder eines genau neutralisierten Sodaauszuges der Probe. $FeCy'''$: Rot- bis grauvioletter, scharf umrandeter Fleck. *Erfassungsgrenze:* 0,6 γ $FeCy'''$; *Grenzkonzentration:* 1:67000. Ist auch K_4FeCy_6 vorhanden, so färbt sich der Fleck rot. Durch Zusatz einer Spatelspitze festen Kaliumferrocyanids steigt sogar die *Empfindlichkeit* der Reaktion auf 0,4 γ $FeCy'''$, die *Grenzkonzentration* auf 1:100000. Grenzverhältnis $K_3FeCy_6 : K_4FeCy_6 = 1:100000$. Der Nachweis ist also empfindlicher als die Benzidinreaktion auf $FeCy_6'''$[9]). Eine Rötung des Reagenspapiers durch frisch bereitete Mischungen von

[1]) Mikrochemie **17**, 113 (1935). — [2]) Gazz. chim. ital. **43**, II, 86 (1913); durch Chem. Zentrbl. **84**, II, 1117 (1913). — [3]) Man löst 10 *g* $Hg(NO_3)_2$ in 50 *ccm* mit 5 *ccm* Salpetersäure angeäuertem Wasser und versetzt die erhaltene Lösung mit 60 *ccm* konz. Ammoniak. — [4]) Annali Chim. Appl. **23**, 348 (1933); vergl. diese Ztschrft. **97**, 119 (1934). — [5]) Überschuß vermeiden! — [6]) Mikrochemie **17**, 170 (1935).

— [7]) Thi = $S=C(NH_2)_2$. Dargestellt nach B. Rathke, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **17**, 300 (1884). Weiteres Schrifttum im Original. — [8]) Siehe E. Storfer, Monatsh. f. Chem. **65**, 21 (1935). — [9]) F. Feigl, Tü. R., S. 300 (1935.)

CNS′ und FeCy‴ läßt sich durch 1 Tropfen verdünnter Schwefligsäurelösung entfernen, so daß der graublaue, durch $FeCy_6$‴ bedingte Fleck hervortritt. Nach einiger Zeit rötet er sich wieder.

Gewichtsanalyse. F. Hecht und R. Reissner[1]) prüften drei bekannte Kupferfällungsmethoden nach und modifizierten sie zum Zwecke der Mikromineralanalyse, so weit sie nicht schon an sich mikroanalytisch sind. 1. 0,6—0,7 *mg* CuO, die größten Cu-Mengen, die in üblichen Jenaer Mikrofilterbechern noch bequem bestimmbar sind, fällt man mittels 5,7-Dibrom-8-Oxychinolins („5,7-Dibromoxin") nach R. Berg[2]), wie folgt: Die Probelösung wird in einem Porzellantiegel oder Jenaer Mikrobecher zur Trockne eingedampft, mit etwa 0,1—0,2 *ccm* 10fach verdünnter Salpetersäure und einigen Zehntel-*ccm* heißen Wassers aufgenommen, in einen Mikrofilterbecher übergesaugt und mit heißem Wasser nachgespült: Endvolumen höchstens 2 *ccm*. Man setzt mittels Mikropipette 0,1 *ccm* Aceton zu und erwärmt auf ganz schwach siedendem Wasserbad auf etwa 50°. Nun tropft man unter Umschwenken gesättigte Dibromoxinlösung zu, 1 *ccm* für je 0,1 *mg* CuO. Man erwärmt 10 Minuten wie oben und filtriert sofort. Nach 3maligem Auswaschen mit Waschflüssigkeit[3]) wird 1 Stunde[4]) bei 110—115° getrocknet und gewogen. 2. Die Fällungsmethode mit Benzoinoxim nach F. Feigl[5]), bezw. R. Strebinger[6]) wird folgendermaßen abgeändert: Der nach dem Eindampfen der Probelösung in einem mit Tauchfilter gewogenen Porzellantiegel verbliebene Rückstand wird mit 3 Tropfen 10fach verdünnter Salpetersäure und 2 *ccm* Wasser aufgenommen, dann in der Kälte mit 10%igem Ammoniak versetzt, bis die Lösung blau und klar wird. Sodann läßt man auf je 0,5—0,6 *mg* CuO je 1 *ccm* Benzoinoximlösung unter fortwährendem Schütteln aus einer Mikropipette zutropfen und erhitzt 10 Minuten auf schwach siedendem Wasserbad, wobei der Alkohol zeitweise ergänzt wird. Dann wird heiß filtriert. Es wird 2mal mit je etwa 1 *ccm* heißem, rund 1%igem Ammoniak, 2mal mit heißem Wasser und 1mal mit heißem Alkohol gewaschen. Der unter Luftdurchsaugen bei 105—110° (wie oben) getrocknete Niederschlag wird mit 1—2 *ccm* heißem 96%igem Alkohol überschichtet und mit dem Tauchfilter möglichst fein zerrieben, dann auf schwach siedendem Wasserbad 5 Minuten erwärmt, warm filtriert, 1mal mit heißem Wasser nachgewaschen und nach dem Trocknen wie oben gewogen. 3. Die Makrobestimmung mit Salicylaldoxim nach F. Ephraim[7]) wird, der Mikroapparatur entsprechend, umgeändert:

[1]) Mikrochemie **17**, 127 (1935). — [2]) Mit H. Küstenmacher, Mikrochemie, Emich-Festschrift, S. 26 (1930); vergl. auch diese Ztschrft. **96**, 434 (1934). — [3]) 0,4 *ccm* 6,5%iger Salpetersäure + 15 *ccm* Aceton, mit Wasser auf 20 *ccm* verdünnt. — [4]) Viel kürzer mit der Saugvorrichtung von F. Hecht, W. Reich-Rohrwig und H. Brantner, diese Ztschrft. **86**, 105 (1931); **95**, 152 (1933), seither modifiziert. — [5]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **56**, 2083 (1923); Mikrochemie **1**, 74 (1923); vergl. diese Ztschrft. **70**, 63 (1927). — [6]) Mikrochemie **1**, 72 (1923); vergl. diese Ztschrft. **70**, 64 (1927). — [7]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **63**, 1928 (1930); vergl. diese Ztschrft. **88**, 38 (1932). Andere Mikroausführung von W. Reif, Mikrochemie **9**, 424 (1931); vergl. diese Ztschrft. **99**, 308 (1934).

Man nimmt den Rückstand der Probelösung mit 3 Tropfen 6,5%iger Salpetersäure auf und saugt in einen Filterbecher (oder Porzellantiegel) über. Endvolumen höchstens 3 *ccm*. Dann wird in der Kälte mit 1—2%iger Natronlauge bis zur bleibenden Trübung versetzt, die man mit Essigsäure (1:4) eben wieder beseitigt. Nun setzt man einen kleinen Überschuß des 1%igen Reagenses[1]) zu und schüttelt um, bis sich der Niederschlag zusammenballt. Nach 5—10 Minuten langem Absitzen wird filtriert. Weiter wie bei Ephraim (a. a. O.).

Für besonders exakte Bestimmungen ist (1) vorzuziehen.

P. Rây und M. K. Bose[2]) berichten ausführlicher über ihre Zinkbestimmung mittels Chinaldinsäure[3]) in Gegenwart von Fe, Al, U, Be und Ti[4]). Das Verfahren bildet eine Mikromodifikation der Makromethode von P. Rây und A. K. Majundar[5]): Ein Zinksalz, dessen Menge 0,15—1 *mg* metallischem Zink entspricht, wird in einen Mikrobecher eingewogen und in etwa 1,5 *ccm* Wasser gelöst; dann werden bekannte Mengen eines gelösten Fe-, Al-, Ti-, U- oder Be-Salzes zugesetzt (Gemische all dieser Ionen wurden nicht zugesetzt). Liegt Eisen nicht schon in Ferriform vor, so wird es vorher mit einigen Tropfen Bromwasser in diese übergeführt. Dann setzt man 0,4—1 *ccm* 5%iger Natriumtartratlösung zu und bläst NH_3-Dampf über die Lösung, bis sie danach riecht. Nun fällt man das Zink durch Zutropfen von Chinaldinsäurelösung nach der früher gegebenen Vorschrift[1]), entfernt den NH_3-Überschuß durch Blasen von Luft über die auf 50—60° (auf dem Wasserbad) erwärmte Lösung. Gleich nachher wird rasch gekühlt und sofort durch ein Emich-Asbestfilterstäbchen filtriert. So wird eine Verunreinigung des Zinkchinaldinats durch rotes Fe-Chinaldinat vermieden. Al, Ti, U, Be stören gar nicht. Die Fällung wird nur mit heißem Wasser gewaschen[6]), getrocknet[6]) und gewogen (Tabelle im Original).

Zwei mikrogravimetrische Anwendungen der Zinkbestimmung von H. Funk und M. Ditt[7]) werden von Ch. Cimerman und P. Wenger[8]) angegeben. *Reagens* wie nach Funk und Ditt: Die Lösung der reinen Anthranilsäure p. a. in der nötigen Menge n-Natronlauge wird nach dem Verdünnen mit destilliertem Wasser filtriert und mit verdünnter Essigsäure auf den p_H-Wert 5,5—6,5 gebracht (Kontrolle eines aliquoten Teiles mit dem Merckschen Universalindikator). Das Volumen wird mit destilliertem Wasser zu 1%iger Lösung ergänzt. *Ausführung:* 1. Nach Preglscher Technik: 5 *ccm* einer neutralen oder schwach essigsauren Lösung ($p_H = 5,5$—7), die 1—3 *mg* $Zn^{\cdot\cdot}$ enthalten, werden in einem Jenaer Probierglas (100 × 17 *mm*) tropfenweise mit frisch bereitetem Reagens (Überschuß von 0,33 *ccm*) versetzt. Nach Umschwenken läßt man 15 Minuten stehen. Man saugt schwach durch ein

---

[1]) 1 *g* Salicylaldoxim + 5 *ccm* Alkohol, mit Wasser auf 100 *ccm* verdünnt. — [2]) Mikrochemie **18**, 89 (1935). „Mitteilung III." — [3]) Diese Ztschrft. **95**, 400 (1933). — [4]) Angedeutet in Mikrochemie **17**, 11 (1934). — [5]) Diese Ztschrft. **100**, 324 (1935). — [6]) Angedeutet in Mikrochemie **17**, 11 (1934). — [7]) Diese Ztschrft. **91**, 332 (1933). — [8]) Mikrochemie **18**, 53 (1935).

Schottfilterröhrchen 154 G 1 mit Asbesteinlage[1]) ab, wäscht 1mal mit 1—2 *ccm* 0,1%igem Reagens und 5—6mal mit je 1 *ccm* Alkohol unter Benutzung des Federchens. Nach Entfernung des Hebers wäscht man 4—5mal mit insgesamt 10 *ccm* Alkohol, trocknet bei 110—115° im Regenerierungsblock und wägt, vom Abwischen an, nach 20 Minuten. 2. Nach Emichscher Technik: Zu 2 *ccm* Probelösung (wie oben) in einem Jenaer Mikrobecher (18 × 55 *mm*) wird frisch bereitetes Reagens zugetropft (Überschuß 0,30 *ccm*). Weiter wie oben, nur wird ein Emichsches Mikro-Porzellanfilterstäbchen benutzt. Man wäscht wie oben, aber ohne die letzte 4—5malige Alkoholwaschung, trocknet den Becher mit Stäbchen im Apparat von A. A. Benedetti-Pichler[2]) und wägt wie oben. *Höchstfehler* ±0,3% relativ. Um den erwähnten Reagensüberschuß zu ermitteln, wird in einem *Vorversuch* die doppelte derjenigen Reagensmenge zugesetzt, die gänzliche Fällung bewirkt. Von der erhaltenen Zn-Menge zieht man 1% ab und berechnet die für den Hauptversuch genau notwendige Reagensmenge.

Maßanalyse. Als Beispiele für mikrojodatometrische Bestimmungen beschreibt I. M. Korenman[3]) 1. eine Sulfitbestimmung[4]):

$$2\,JO_3' + 5\,SO_3'' + 2\,H^{\cdot} \longrightarrow 5\,SO_4'' + H_2O + J_2;$$
$$SO_3'' + J_2 + H_2O \longrightarrow SO_4'' + 2\,H^{\cdot} + 2\,J'.$$

Nach Verbrauch des ganzen Sulfits bewirkt der erste Tropfen überschüssigen Jodats schwache Bläuung: $JO_3' + 5\,J' + 6\,H^{\cdot} \longrightarrow 3\,H_2O + 3J_2$. *Ausführung:* Man bringt 2 bis 5 *ccm* der verdünnten Sulfitlösung in ein Probiergläschen, fügt etwa 0,5 *ccm* Schwefelsäure (1:5) und einige Tropfen Stärkelösung hinzu und titriert unter Umschütteln mit 0,01 n-KJO_3-Lösung bis zur schwachen, bleibenden Bläuung. Um einer Autoxydation des Sulfits an der Luft vorzubeugen, wird der Sulfitlösung 0,5—1% Glucose zugesetzt, was einige Stunden lang wirksam bleibt. 2. Eine Bestimmung von Zinnchlorür: 2—5 *ccm* der $SnCl_2$-Lösung werden mit Schwefelsäure oder Salzsäure angesäuert, mit Stärke versetzt und mit 0,01 n-KJO_3-Lösung bis zur schwachen Bläuung versetzt. *Vorteile gegenüber Jodlösungen:* Die Maßflüssigkeit wird einfach nach gewöhnlichem Abwägen chemisch reinen, trockenen Kaliumjodats auf der Analysenwaage hergestellt und ist ungemein titerbeständig.

Indigocarmin-Methoden zur Mikromaßanalyse nach I. M. Korenman[5]) erfordern eine 0,01 n-Indigocarminstammlösung: Man löst 2,3311 *g* Indigocarmin-Natrium oder 2,1111 *g* freie Säure in Wasser und füllt zum Liter auf. Deutlicher Umschlag wird nur mit Lösungen erzielt, die schwächer als 0,001 n sind. 1. *Stellung der 0,001 n-Indigocarminlösung für Titrationen in soda-alkalischem Medium* nach L. Flatow[6]): 3,292 *g* K_3FeCy_6 werden in Wasser gelöst; die Lösung

[1]) F. Pregl, Die quantitative organische Mikroanalyse, 3. Aufl., S. 140 (1930). — [2]) Mikrochemie, Pregl-Festschrift, S. 6 (1929); vergl. diese Ztschrft. **82**, 246 (1930). — [3]) Mikrochemie **17**, 361 (1935). — [4]) Siehe A. Schwicker, diese Ztschrft. **77**, 161 (1929). — [5]) Mikrochemie **18**, 31 (1935). — [6]) Biochem. Ztschrft. **176**, 178 (1926); **194**, 132 (1928); vergl. diese Ztschrft. **75**, 78 (1928).

wird zum Liter aufgefüllt. Aus dieser in dunkler Flasche lange titerkonstanten 0,01 n-Lösung stellt man täglich eine 0,001 n-Lösung her. Man bringt in ein Reagensglas 2 *ccm* 0,001 n-K_3FeCy_6-Lösung, 1 *ccm* gesättigter Sodalösung und titriert aus einer Mikrobürette mit 0,001 n-Indigocarminlösung bis zum Umschlag von Gelb nach Grünlich. Vom Verbrauch an Indigocarminlösung ist die Indikatorkorrektur abzuziehen. (Bei 5 *ccm* Endvolumen = 0,03 *ccm* 0,001 n-Lösung.) 2. *Stellung der 0,001 n-Indigocarminlösung für Titrationen in saurem Medium:* 2 *ccm* Indigocarminlösung werden in ein Reagensglas gebracht, mit 1 *ccm* Schwefelsäure (1:5) angesäuert und aus einer Mikrobürette mit 0,001 n-$KMnO_4$-Lösung titriert, bis die Blaufärbung über Grün in Rein-Gelb umschlägt. Indigocarminlösungen, die auf je 250 *ccm* mit 5 *ccm* Schwefelsäure (1:5) angesäuert sind, halten sich titerkonstant. Entgegen L. Flatows Angabe stabilisiert KF die Indigocarminlösung nicht. 3. *Ferricyanidbestimmung:* 2 *ccm* K_3FeCy_6-Lösung und 1 *ccm* gesättigter Sodalösung werden in einem Probierröhrchen mit 0,001—0,0002 n-Indigocarminlösung bis zur Grünfärbung titriert. 1 *ccm* 0,001 n-Indigocarminlösung entspricht 0,3292 *mg* K_3FeCy_6. Kleine K_3FeCy_6-Mengen lassen sich sowohl in reiner Lösung als auch neben K_4FeCy_6 und anderen Fremdstoffen bestimmen. KCN stört. 4. *Bestimmung des Titers sehr schwacher $KMnO_4$-Lösungen:* a) *In saurer Lösung:* 2 *ccm* gestellter Indigocarminlösung werden mit 1 *ccm* Schwefelsäure (1:5) angesäuert und mit der Permanganatprobelösung auf reines Gelb titriert. b) *In soda-alkalischer Lösung* werden minder exakte Ergebnisse erzielt. 5. *Die Fe-Bestimmung mit sehr verdünnten $KMnO_4$-Lösungen* wird dadurch genauer, daß man den $KMnO_4$-Überschuß durch ein bestimmtes Volumen Indigocarminlösung reduziert und nachher mit $KMnO_4$ zurücktitriert. *Ausführung:* Zur schwach sauren FeII-Lösung setzt man eine 0,001 n- oder schwächere $KMnO_4$-Lösung in geringem Überschuß, dann 1—2 *ccm* 0,001 n-Indigocarminlösung zu und titriert den Überschuß der letzteren mit derselben $KMnO_4$-Lösung bis auf reines Gelb zurück. Der Fe-Gehalt wird nach der Formel $[(V_1 + V_2)\,n - V_3 \,.\, n_1] \,.\, 55{,}84 = \gamma$ FeII berechnet. (V_1 = zugesetzte *ccm* $KMnO_4$-Lösung; V_2 = zur Indigocarminoxydation verbrauchte *ccm* $KMnO_4$-Lösung; V_3 = *ccm* Indigocarminlösung; n = Normalität der $KMnO_4$-Lösung; n_1 = Normalität der Indigocarminlösung.) Die Bestimmung liefert bei sehr kleinen Fe-Mengen bessere Resultate als *direkte Titration* mit den oben erwähnten $KMnO_4$-Lösungen, wobei die zur Erzeugung der Blaßrosafärbung nötige $KMnO_4$-Menge vom Gesamtverbrauch abgezogen wird. In analoger Weise verfährt man bei der Bestimmung von K_4FeCy_6. 6. *Bestimmung von Indigocarmin* (oder von Indigo nach Lösung in Schwefelsäure): 2 *ccm* Indigocarminlösung werden in einem Probierröhrchen mit 1 *ccm* Schwefelsäure (1:5) angesäuert und mit 0,001 n-$KMnO_4$-Lösung auf reines Gelb titriert. 1 *ccm* 0,001 n-$KMnO_4$-Lösung entspricht 0,23311 *mg* Indigocarmin (0,21111 *mg* Indigosulfonsäure). Mittlerer relativer Fehler — 0,6%. Die Bestimmung von Indigocarmin in stärkeren als 0,025%igen Lösungen wird durch die schlechte Erkennbarkeit des Endpunktes erschwert. (Tabellen im Original.)

Die cerimetrische Titration kleiner Eisenmengen mit α, α'-Dipyridyl als Indikator von C. J. van Nieuwenburg und Fräulein H. B. Blumendal[1]) beruht darauf, daß bei Titration von Fe··-Salz mit Cerisulfat in saurer Lösung in Gegenwart einer Spur von α, α'-Dipyridyl[2]) ein scharfer Umschlag von Rosa nach Farblos eintritt: Ursprünglich in Ferriform vorhandenes Eisen wird durch die Silberreduktionsvorrichtung von G. Walden, L. Hammett und S. Edmonds[3]) reduziert. *Bereitung der Indikatorlösung:* Man löst 0,25 *g* α, α'-Dipyridyl in 50 *ccm* Wasser; dann setzt man 50 *ccm* konz. Ammoniak zu. Etwa 5 Tropfen dieser Lösung genügen für 50 *ccm* Ferrosalzlösung. *Ausführung:* Ferrosalzlösungen mit 0,1—10 *mg* Fe in 50 *ccm* n-Salzsäure werden mit einer 0,002—0,015 n-Lösung von Cerisulfat in n-Schwefelsäure titriert. Selbst 0,001 n-Cerisulfatlösungen sind haltbar, wenn sie vor direktem Sonnenlicht geschützt werden. Der Silberreduktionsapparat besteht aus einem Rohr (20 *cm* lang, 7 *mm* lichte Weite), das oben ein Trichterchen, unten einen Hahn und eine Capillare trägt; sie mündet in ein Saugkölbchen, das an die Pumpe angeschlossen ist. Der Ag-Schwamm wird immer unter n-Salzsäure aufbewahrt. Nach längerem Gebrauch wird er mit einer Stange reinen Zinks über Nacht stehengelassen. Im allgemeinen werden rund 20 *ccm* Ferrisalzlösung verwendet. Nach 1maligem Passieren der Reduziervorrichtung wird mit 3×10 *ccm* n-Salzsäure nachgespült (Endvolumen etwa 50 *ccm*). Da die Resultate infolge unvermeidlicher Luftoxydation etwas niedriger sind als berechnet, benutzt man für Fe-Mengen unter 0,5 *mg* (z. B. in 5 *ccm*) einen Reduzierapparat von 10 *cm* Länge und 0,4 *cm* lichter Weite, eine 5 *ccm*-Bürette und eine etwa 0,001 n-Cerisalzlösung.

In der volumetrischen Mikrobestimmung von Cl′, Br′ und J′ von B. Bullock und P. L. Kirk[4]) wird die Indikatoradsorptions-Methode von K. Fajans und O. Hassel[5]) und von K. Fajans und H. Wolff[6]) auf Mikromaßstab übertragen. Als Indikator dient Dichlorofluorescein[7]). *Ausführung:* Die Probe (1 *ccm*, etwa 0,01 n), die sich in einem abgeschnittenen Probierglasende befindet, wird direkt mit 0,005 n-$AgNO_3$-Lösung aus einer 10 *ccm*-Bürette (in 0,02 *ccm* geteilt) titriert. Ein sichtbarer Endpunkt mit Dichlorofluorescein tritt ein: 1. Wenn die Lösung annähernd neutral ist (sollte der Indikator nicht grünlich sein und fluorescieren, wird Säure oder Base zugesetzt; 2. wenn nicht mehr als 2 Tropfen 0,01%ige Indikatorlösung verwendet werden; 3. wenn ungefähr ebensoviel Aceton zugesetzt wird, als dem Anfangsvolumen der Probelösung entspricht; 4. wenn die Beleuchtung (Tageslichtlampe in teilweise verdunkeltem Raum) seitlich vom Beobachter (oder hinter ihm)

[1]) Mikrochemie **18**, 39 (1935). — [2]) Siehe F. Blau, Monatsh. f. Chem. **19**, 647 (1898); vergl. diese Ztschrft. **86**, 7 (1931). F. Feigl und H. Hamburg, diese Ztschrft. **86**, 7 (1931). — [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **56**, 350 (1934). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 178 (1935). — [5]) Ztschrft. f. Elektrochem. **29**, 495 (1923); vergl. diese Ztschrft. **64**, 351 (1924). — [6]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **137**, 221 (1924); vergl. diese Ztschrft. **70**, 370 (1927). — [7]) I. M. Kolthoff, W. M. Lauer und C. J. Sunde, Journ. Americ. Chem. Soc. **51**, 3273 (1929); vergl. diese Ztschrft. **82**, 376 (1930).

angebracht ist; Hintergrund schwarz. Andere Anionen und Kationen, außer beträchtlichen Mengen PO_4''', stören selten. Die Methode ist reproduzierbarer und genauer als die Mikro-Volhard- und Mohr-Methoden, schneller als die Volhardtitration und wurde auf einfache Lösungen und einige *biologische Materialien* angewendet.

Die Kaliumbestimmung derselben Verfasser beruht auf der Reduktion des Platins einer K_2PtCl_6-Fällung zu Metall mittels Mg in neutraler Lösung und Titration des freigemachten Chlorids mit $AgNO_3$-Lösung (Indikator: Dichlorofluorescein). *Ausführung:* Die Probe (1 bis 2 *ccm*) wird in ein Porzellantiegelchen von etwa 10 *ccm* pipettiert, mit einem Überschuß an H_2PtCl_6-Lösung (1 *ccm* enthält 0,5% Pt) versetzt und auf dem Dampfbad eingetrocknet. Man filtriert mit Filterstäbchen nach P. L. Kirk[1]) (meist genügt das ältere Modell). Sie werden zu je 6 Stück angeordnet, die einzeln oder gemeinsam gesenkt und gehoben werden können. Asbestschicht auf den Filterplatten[2]). Man wäscht *bei einfachen Lösungen und Seewasserproben* zuerst mit zwei 1 *ccm*-Anteilen 80%igen, mit K_2PtCl_6 gesättigten Alkohols[3]), dann mit 2—3mal 1 *ccm* 20%iger, mit K_2PtCl_6 geschüttelter NH_4Cl-Lösung, schließlich mit 2—3mal 1 *ccm* Alkohol wie oben. Es ist zu prüfen, ob sich nach Alkoholverdunstung keine NH_4Cl-Kruste auf dem Filter mehr bildet. Das Filtrat wird samt dem Asbest des Filterstäbchens mit 1—2 *ccm* heißem Wasser in den Tiegel zurückgespült. Man setzt etwas Mg-Metall zur neutralen Lösung und trocknet die Mischung auf dem Wasserbad ein. Dann fügt man eine bekannte Wassermenge (meist 3 *ccm*) hinzu und filtriert durch ein Papierfilterchen. Das Chlorid in einem aliquoten Teil des Filtrates (meist 1 *ccm*) wird wie oben bestimmt. Die Bestimmung ist schnell ausführbar, hat dreifachen Faktor (1 K : 3 Cl) und ist ebenso genau wie die mikrogravimetrische Methode. (Tabellen im Original.)

Das potentiometrische Verfahren zur Bestimmung kleinster Bromidmengen neben viel Chlorid von Fr. L. Hahn wird im nächsten Abschnitt im Zusammenhang mit Fr. L. Hahns colorimetrischen Methoden besprochen.

G. Jander und J. Harms[4]) titrieren äußerst kleine Mengen Arsen nach einem konduktometrischen Verfahren mit visueller Beobachtung. Man mißt bei verhältnismäßig sehr hohen Widerständen die Leitfähigkeitsänderung, die bei der jodometrischen Mikrotitration von AsIII-Mengen unter 0,1 *mg* in 50 *ccm*, in neutraler oder schwach saurer Lösung auftritt: $AsO_3''' + J_2 + H_2O \rightleftarrows AsO_4''' + 2H^{\cdot} + J'$. Bis zum Äquivalenzpunkt steigt die Leitfähigkeit stark (geradlinig aufsteigender Kurvenast). Überschüssige alkoholische Jodlösung ändert

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **99**, 311 (1934). P. L. Kirk, R. Craig und R. S. Rosenfels, vergl. diese Ztschrft. **100**, 121 (1935). P. L. Kirk, Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 135 (1935). — [2]) R. P. Miller und P. L. Kirk, vergl. diese Ztschrft, **101**, 73 (1935). — [3]) Aldehyd- und essigsäurefrei. — [4]) Angew. Chem. **48**, 267 (1935). Siehe G. Jander und O. Pfundt, Leitfähigkeitstitrationen und Leitfähigkeitsmessungen, 2. Aufl. (1934). Weiteres Schrifttum im Original; vergl. diese Ztschrft. von Bd. **70** (1927) an, vor allem **85**, 276 (1931); **89**, 129 (1932); **97**, 142 (1934).

die Leitfähigkeit kaum (fast waagerechter Ast). Der Schnittpunkt der Äste zeigt, auf die Abszisse[1]) projiziert, die für die Oxydation des Arsens verbrauchten *ccm* Jodlösung an.

Die Apparaturen sind Modifikationen der in den früheren Arbeiten von Jander und Mitarbeitern beschriebenen Schaltung wie bei G. Jander und H. Schorstein[2]), mit folgenden Änderungen: a) Drehspulengalvanometer, Empfindlichkeit 5×10^{-5} bis 1×10^{-7} Amp. je Skalenteil; Brückendraht AB von 200 Ohm und mehr; Millivoltmeter mit innerem Widerstand von rund 800 V. b) Wechselstromgalvanometer, Empfindlichkeit 10^{-5} Amp./Skalenteil. Die Empfindlichkeit ist am größten, wenn der Vergleichswiderstand W gegenüber dem des Leitfähigkeitsgefäßes L klein ist. Je nach der Größe des Widerstandes in L gegen Ende der Titration wird W zu etwa 500—5000 Ohm, AB zu etwa 500—2000 Ohm gewählt. *Lösungen:* 1. *Urlösung:* Alkoholische 0,01 n-*Jodlösung*, im Dunkeln aufbewahrt. Daraus werden 0,001 n- und 0,0001 n-Lösungen durch Verdünnen mit 99%igem destillierten und von Stickstoff durchströmten Alkohol hergestellt. Man läßt einige Tage stehen. Nachher bleibt der Titer längere Zeit praktisch konstant. Die Lösungen werden, möglichst vor Luft und Licht geschützt, in einer Druckbürette mit Vorratsflasche[3]) aufbewahrt. Man stellt die 0,01 n-Lösung konduktometrisch gegen Arsenigsäurelösung bekannten Gehaltes (zur Kontrolle gegen 0,01 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung) ein; die verdünnteren Lösungen werden gegen H_3AsO_3-Lösung gestellt. 2. *Urlösung:* 0,01 n-*Arsenigsäurelösung* in redestilliertem Wasser, gegen $KBrO_3$ eingestellt. Der Titer bleibt mehrere Monate konstant. Man verdünnt mit redestilliertem Wasser, das für Verdünnungen von 2×10^{-6} n von CO_2 befreit wird[4]). 3. Bei Titration von Mengen bis zu 0,02 *mg* As wird gewöhnliches *destilliertes Wasser* verwendet. Für Bestimmung kleinerer As-Mengen wird zum Verdünnen sowie zur Füllung von L ein Wasser verwendet, das durch Destillieren von gewöhnlichem destilliertem Wasser unter geringem $KMnO_4$-Zusatz, ohne Verwendung von Kork, Gummi und Glasschliffen erhalten wird. Der Destillierkolben ist mit dem zinnernen Kühlrohr durch eine auf den Kolben lose aufgesetzte Glashaube verbunden.

Ausführung: a) Bestimmung von 0,1—0,02 *mg As:* In Gefäß L mit einander gegenüberliegenden *unplatinierten* Pt-Elektroden (Probierglas 160×40 *mm*) (Zeichnung im Original) werden verschiedene Mengen 0,0005 n-Arsenigsäurelösung eingemessen, mit destilliertem oder redestilliertem Wasser auf etwa 50 *ccm* aufgefüllt und mit etwa 0,001 n-Jodlösung (1) aus einer in 0,01 *ccm* geteilten 5 *ccm*-Mikrobürette (siehe oben) titriert, deren Spitze in die mechanisch gerührte Flüssigkeit taucht. Titrierdauer 3 Minuten. Höchstfehler 1—4%. *Fehlerquellen:* 1. Bei Lösungen, die mehr als 0,1 *mg* As/50 *ccm* enthalten, ist infolge der

[1]) Ordinate = Galvanometerausschlag. — [2]) Ztschrft. f. angew. Chem. **45**, 701 (1932); vergl. diese Ztschrft. **98**, 124 (1934); siehe dort Abb. 16. — [3]) Ähnlich wie bei E. Zintl und G. Rienäcker, Ztschrft. f. anorg. Chem. **161**, 376 (1927); vergl. diese Ztschrft. **97**, 242 (1934). — [4]) Durch Kochen und N_2-Durchleiten. Aufbewahrung in 3 *l*-Kochflasche mit aufgeschliffener Kappe unter N_2-Überdruck.

steigenden Wasserstoff-Ionen-Konzentration der aus dem Schnittpunkt sich ergebende Jodverbrauch zu gering. 2. Eine im Verlauf der Titration *sich ändernde Polarisation* tritt unter den normalen Versuchsbedingungen nie auf, wenn der Widerstand von L rund 2000 Ohm nicht unterschreitet.

b) *Zur Titration von 20—1 γ As* verwendet man CO_2-freies Wasser. L enthält, im Abstand von 2 *mm* voneinander, ringförmig angeordnete, unplatinierte Elektroden, etwa 7×25 *mm* (Zeichnung im Original). Auf Vermeidung von Polarisation ist zu achten. Zur Titration werden wechselnde Mengen einer 2×10^{-5} n-H_3AsO_3-Lösung in L eingemessen, mit CO_2-freiem Wasser auf etwa 15—20 *ccm* aufgefüllt und mit (1) (etwa $1{,}5 \times 10^{-4}$ n) titriert. Ein kleiner, schraubenförmiger Rührer dreht sich neben den Elektroden. Bombenstickstoff wird langsam über die Flüssigkeit in L geleitet. 1—2 γ As als H_3AsO_3 kann man noch mit 3—6% Genauigkeit bestimmen.

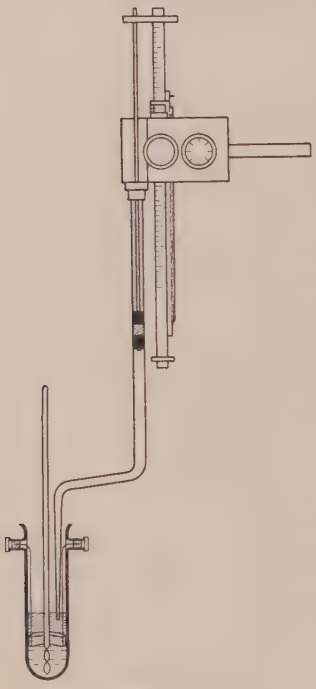


Abb. 48.

c) *As-Mengen unter 1 γ* werden unter Verwendung der Motor-Generatorapparatur mit Synchrongleichrichtung und eines gewöhnlichen Millivoltmeters mit Bandaufhängung und innerem Widerstand von 950 Ohm (Empfindlichkeit 0,1 mV/Skalenteil) titriert. Die Anfangsleitfähigkeit wird durch Überleiten von Argon aus einer Bombe annähernd konstant gehalten. L faßt Flüssigkeitsmengen von 3—4 *ccm* (∅ 15 *mm*, Ringelektroden 8×15 *mm*). Die Bürette (Abb. 48), modifiziert nach H. Düsing[1]), besteht aus einem KPG-Rohr (Schott & Gen., Jena). Aus der capillar ausgezogenen Bürettenspitze wird (1) durch einen im Rohr verschiebbaren Stempel gedrückt: er besteht aus zwei je 10 *mm* langen, dichtschließenden V2A-Stahlstücken, zwischen die ein Lederscheibchen mittels eines Gewindes eingeklemmt ist. Der Stempel wird mittels eines etwas dünneren Stahldrahtes geführt, der über eine Zahnstange mit dem kleinen untersetzten Vortrieb verbunden ist. Der Vortrieb wird durch zwei Handräder — eines für Grob-, das andere für Feineinstellung — bewegt. Grobablesung an einer *mm*-Teilung auf der Zahnstange, Feinablesung auf der Trommelteilung des Handrades: 1 Teilstrich entspricht 0,0005 *ccm*. *Füllung der Bürette:* Während die Spitze in die 10^{-4} n-Jodlösung eintaucht, wird durch Drehen des einen Handrades die Flüssigkeit hochgesaugt. Die beim ersten Füllen zwischen Stempel und Flüssigkeit zurückbleibende Luftblase wird durch Kippen

[1]) Chem. Fabrik **7**, 313 (1934); vergl. diese Ztschrft. **101**, 281 (1935).

der Bürette und Klopfen entfernt. *Titration:* Verschiedene Mengen 2×10^{-6} n-Arsenigsäurelösung werden in L eingefüllt, aus dem das Kohlendioxyd durch Stickstoff oder Argon vertrieben worden ist. Die Jodlösung wird in gleichen Zeitabständen zugegeben, die Ausschlagsänderung jeweils nach der gleichen Zeit abgelesen. So kann man noch 0,5 *ccm* einer 2×10^{-6} n-H_3AsO_3-Lösung (entsprechend 4×10^{-5} *mg* As) in 3 *ccm* Wasser mit 1×10^{-4} n-Jodlösung titrieren.

Über einige *technische Anwendungen* wird später berichtet.

P. Haas.

(Der Bericht wird fortgesetzt.)

IV. Spezielle analytische Methoden.

3. Auf Pharmazie bezügliche.

Von

P. Haas.

Mikrochemie. Pflanzenchemie. P. L. Hibbard[1]) verbesserte eine Reihe bekannter Mikrozinkbestimmungsmethoden für Pflanzenmaterial und andere Substanzen. Apparatur, Chemikalien und Wasser sind auf Zn zu prüfen. Pyrex-, Kavalierglas, gewöhnliche Glasflaschen und gutes Porzellan sind brauchbar, Geräte aus Jenaer Glas nicht. Die meisten Gummistopfen und -schläuche geben Zink ab. Beim Präparieren und Zerreiben von Pflanzenmaterial sind Kupfer-, Messing-, Bronze- oder galvanisierte Geräte auszuschließen. Das in einer eisernen Mühle zerkleinerte Material läßt man ein 1 *mm*-Nickeldrahtsieb passieren, auch holzige Teile (gut mischen!).

Isolierung[2]): 1. In einer 25 *ccm*-Abdampfschale aus Porzellan oder anderem geeigneten Material verbrennt man 1—5 *g* Probe in einer Muffel bei schwacher Rotglut, ohne daß die Asche schmilzt. Zur Asche von 5 *g* Probe setzt man etwa 15 *ccm* Wasser und 7 *ccm* 3 n-Salzsäure und engt auf dem Dampfbad auf etwa halbes Volumen ein. Man filtriert in einen 50 (100) *ccm*-Erlenmeyerkolben und wäscht bis auf 20—25 *ccm* aus. Ist das Unlösliche gering, so entfällt das Filtrieren. Bei viel Kohle wird filtriert, mit dem Filter verascht und der Säureauszug der Asche mit dem Filtrat vereinigt. Zur Zinkfällung verfährt man ähnlich wie W. R. Todd und C. A. Elvehjem (a. a. O.); wesentlich neu ist der Zusatz eines Citratpuffers[3]). Bei großer Blei- oder Kupferfällung ist kein Filtrierhilfsmittel nötig. Bei geringem Niederschlag setzt man etwa

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 423 (1934). — [2]) Unter Benutzung der Arbeiten von M. Bodansky, Ind. Eng. Chem. **13**, 696 (1921); vergl. diese Ztschrft. **100**, 385 (1935). L. T. Fairhall und J. R. Richardson, Journ. Americ. Chem. Soc. **52**, 938 (1930); vergl. diese Ztschrft. **87**, 378 (1932). H. A. Fales und Gertrude M. Ware, Journ. Americ. Chem. Soc. **41**, 487 (1919); vergl. diese Ztschrft. **61**, 420 (1922). W. R. Todd und C. A. Elvehjem, Journ. of Biol. Chem. **96**, 609 (1932). — [3]) 12 *g* Na-Citrat, 23 *g* Citronensäure auf 100 *ccm*; Einstellung auf den p_H-Wert 3 durch weiteren Zusatz eines oder des anderen Bestandteiles.

0.05 *g* mit Säure gewaschenes Talkum (1 *ccm* einer 5%igen wäßrigen Suspension) zu, stellt den Kolben in kaltes Wasser und leitet H_2S ein bis zum Erkalten. Man kann den Kolben (gegebenenfalls über Nacht) verkorkt stehenlassen. Man filtriert durch ein dichtes Filter (z. B. Whatman Nr. 1, 7 *cm*), wäscht 5—6mal mit H_2S-gesättigtem Wasser unter Zusatz einer Lösung von 5 *ccm* 90%iger Ameisensäure im Liter (Fales und Ware, a. a. O.). Sollte der Niederschlag mehr als 1—2 *mg* As oder 10 *mg* Pb enthalten, so wären diese Ionen vor der Zn-Fällung zu entfernen: Man versetzt eine andere Probe (ohne Pufferzusatz) mit konz. Salzsäure, bis die Lösung 6 n ist, sättigt mit H_2S, stellt den Kolben verschlossen aufs Dampfbad, bis er heiß wird. As_2S_3 wird abfiltriert und das in einer Abdampfschale aufgefangene Filtrat bis nahe zur Trockne verdampft. Man bringt die Lösung in das Kölbchen zurück und macht sie, am besten durch Titration, 0.25 n, leitet einige Minuten einen raschen H_2S-Strom bis zur Sättigung ein, verschließt den Kolben und macht ihn auf dem Dampfbad heiß, filtriert das Bleisulfid ab, bringt das Filtrat auf den p_H-Wert 3, setzt Citratpuffer zu und fällt das Zink wie oben. Sollte die Lösung so viel Kieselsäure enthalten, daß die Filtration gestört wird, so ist sie durch Entwässerung des ersten sauren Aschenextrakts zu entfernen.

2. Die Oxalat-Ferrocyanid-Methode[1]) beruht auf der Leichtlöslichkeit der Ferrocyanide von Fe, Pb, Mn, As, Ca in 7—8%iger Oxalsäure (etwa 0.5 n an freier Salzsäure), während Zn- und Cu-Ferrocyanid darin unlöslich sind. *Ausführung:* Man verascht 2 *g* Pflanzenmaterial wie oben und extrahiert mit etwa 3 *ccm* 3 n-Salzsäure und 10 *ccm* Wasser. Nach dem Eindampfen auf dem Dampfbad auf halbes Volumen, setzt man 10—11 *ccm* 10%iger Oxalsäurelösung zu, engt auf etwa 20 *ccm* ein, entfernt vom Dampfbad, leitet bei Gegenwart von Cu einige Minuten H_2S ein und läßt bis zum Erkalten, am besten über Nacht, stehen. Man filtriert vom Unlöslichen ab und wäscht mit etwa 5%iger Oxalsäurelösung. Zum klaren Filtrat setzt man 10 *ccm* 10%ige Oxalsäurelösung, 1 *ccm* 4%ige K_4FeCy_6-Lösung und mischt. Weiße Trübung: Zink. Nach 10—15 Minuten filtriert man unter Zusatz von 0.02 *g* Talkumpulver oder zentrifugiert. Man wäscht 2mal mit 5%iger Oxalsäurelösung, zersetzt die Fällung auf dem Filter mit 5—10 *ccm* n-Na_2S-Lösung und wäscht 3mal mit etwas, mit 3 Vol. Wasser verdünnter, n-Na_2S-Lösung und 1mal mit Wasser: ZnS bleibt auf dem Filter. Man löst es in n-Salzsäure unter mehrmaligem Zurückgießen des Filtrates, bis es klar abläuft. Daraus wird das Zink mit K_4FeCy_6 gefällt und nephelometriert oder nach H_2S-Fällung wie oben bestimmt. Sollte die Fällung auf dem Filter blau werden, so kann im Endfiltrat Fe vorliegen, das durch Wiederholung der Trennung entfernt werden kann. Diese Methode ist bei Anwesenheit von viel Blei oder Arsen besser als die erste.

Endbestimmung: a) *Trübungsmessung:* Die Lösung des (vom Filter gelösten) Zn-Niederschlages wird in einem auf 20 *ccm* markierten Proberöhrchen mit flachem Boden aufgefangen, mit 2 *ccm* 5 m-Natronlauge

[1]) Unveröffentlichte Versuche von P. R. Stout.

versetzt und mit n-Salzsäure aufgefüllt. Man setzt 2 Tropfen 2%ige K_4FeCy_6-Lösung zu und mischt schnell. Nach etwa 15 Minuten langem Stehen vergleicht man mit Röhrchen, die ebensolche Fällungen bekannter Zinkmengen enthalten, auf einer mattschwarzen Fläche, Lichteinfall senkrecht zur Längsrichtung. Meist genügt die Reihe: 0,02, 0,04, 0,06, 0,08, 0,10 *mg* Zn. Die Standards sind etwa 1 Stunde haltbar, besser aber für jede Probenreihe frisch zu bereiten. Die Trübung soll rein weiß sein und sich nach 1 Stunde nicht merklich setzen. Genauer im Nephelometer, womöglich mit Photozelle. Etwas PbS schadet nicht (bleibt auf dem Filter): Fe[1]), Cu, Mn dürfen nicht zugegen sein. Höchstmenge für brauchbare Resultate: 0,1 *mg* Zn 20 *ccm* Lösung. Die Vorschrift ist genau einzuhalten!

b) *Polarographische Methode*[2]). — c) *Jodometrische Methode:* Mikromodifikation der Methode von R. Lang[3]). *Reagenzien:* 1. Phosphatpuffer: 25 *g* saures K-Phosphat werden mit 5 *ccm* sirupöser Phosphorsäure gemischt, mit Wasser auf 100 *ccm* aufgefüllt und durch Zusatz von Säure oder Lauge auf den p_H-Wert 3 gebracht. Zum Gebrauch wird die Lösung 10fach verdünnt. 2. 20%ige KJ-Lösung. 3. Klare Stärkelösung. 4. 1%ige K_3FeCy_6-Lösung, alle paar Tage frisch zu bereiten. 5. 0,001 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung, täglich aus 0,01 n-Lösung hergestellt; kaltes abgekochtes Wasser verwenden! *Ausführung:* Die n-salzsaure Lösung des Zinkniederschlags wird in einer 50 *ccm*-Porzellanschale gesammelt und auf dem Dampfbad eingetrocknet. Zum Rückstand setzt man nacheinander 0,5 *ccm* (1. verdünnt), 1—2 Tropfen (2), 3 Tropfen (3), 3 Tropfen (4). Ist Zn anwesend, so bläut sich die Mischung und wird mit $Na_2S_2O_3$ langsam bis zum Umschlag in rein Gelb titriert. Nachbläuen nach einigen Minuten wird vernachlässigt. Fehlt Zn, so tritt geringe Bläuung auf, die aber durch 1—2 Tropfen (5) beseitigt wird. [1 *ccm* (5) entspricht meist 0,1 *mg* Zn; (5) ist immer mit bekannter Zn-Menge gleichzeitig mit der Probe zu kontrollieren.] Die Anwendung der Methode lohnt sich nur bei gleichzeitiger Verarbeitung mehrerer Proben. Für Ausschluß von Sauerstoff ist möglichst zu sorgen: 1. Die Mischung hat nur durch sanftes Schwenken der Schale ohne Glasstab zu erfolgen. 2. Man arbeitet nur in obigem Volumen. Cu, Fe, Mn dürfen nicht zugegen sein. Resultate an verschiedenem Pflanzenmaterial und Kritik an anderen Methoden sind im Original nachzulesen.

Der mikrochemische Nachweis von Monosacchariden nach R. Fischer und W. Paulus[4]) ist u. a. auf die Analyse von Glucosiden anwendbar. In 1 *mg* Arbutin und 1 *mg* Amygdalin z. B. läßt sich die Glucose als Phenylosazon (F. P. 224°) nachweisen, besonders schön nach der Spaltung mit Emulsin. Untersuchung von Früchten und Blütennektar. Der Nachweis wurde auch an Drogen und menschlichen Sekreten geprüft.

Toxikologische und heilmittelchemische Nachweise.

[1]) Die Trübung wird gebläut. — [2]) J. Heyrovský, vergl. diese Ztschrft. **92**, 324, 330 (1933). — [3]) Diese Ztschrft. **93**, 21 (1933). — [4]) Arch. der Pharm. **273**, 83 (1935); vergl. diese Ztschrft. **106**, 120 (1936).

Quecksilber wird von Ardoino Martini und B. Berisso[1]) in Gedärmen, Herz oder Nieren von peroral mit kleinster letaler Sublimatdosis vergifteten Kaninchen, wie folgt, nachgewiesen: Die Organe werden klein zerschnitten und 3—4 Stunden mit HNO_3 behandelt. In 1 Tropfen des Aufschlusses konnte Hg nachgewiesen werden (Mikrophotographien im Original). Die Methode ist auf alle löslichen Hg-Salze anwendbar. *Modifikation:* Der mit Salpetersäure behandelte Rückstand wird fast zur Trockne gebracht; dann wird wiederholt nach Zusatz kochenden Wassers eingedampft. Der Rückstand wird nach dem Erkalten mit Äther extrahiert.

C. van Zijp[2]) sucht, vor allem auf krystalloptischem Weg, die Annahme J. J. L. Zwikkers[3]) zu widerlegen, daß die bei der Mikro-Cu-Pyridinreaktion auf Saccharin von M. Wagenaar[4]) auftretenden Nadeln und Sechsecke nicht zusammengehören. Nach Zwikker sollen die Nadeln von Saccharin, die Sechsecke von Na-Saccharat stammen. van Zijp beobachtete 1. *Rechtwinklige, abgeschnittene, sechskantige Prismen,* Dichroismus: *Blau* (Krystallkanten der Seitenflächen lotrecht zur Drehebene des Polarisators), *farblos* (Kanten der Drehebene parallel); gerade auslöschend, (n γ) in der Kantenrichtung. 2. *Nadeln:* Löschen parallel zur Drehebene gerade aus. (n γ) in der Längsrichtung. Dichroitisch: *Hellblau* (Längsrichtung senkrecht auf die Drehebene des Polarisators), *farblos* (Längsrichtung parallel der Drehebene). 3. *Sechseckige Krystallplättchen,* kräftig blau gefärbt, *ohne merklichen Dichroismus.* Auf Grund krystallographischer Beobachtungen (siehe Original) sind diese Plättchen als Prismen 1 aufzufassen, die senkrecht auf (n γ) viel stärker gewachsen sind. Diese Plättchen können zu Rhomben auswachsen.

Nach van Zijp sind Nadeln, Platten und Prismen auf *dieselbe, rhombisch-holoedrische Krystallform* zurückzuführen. (Entgegnung Zwikkers im Original.)

L. Rosenthaler[5]) verwendet Krystallfällungen durch Aussalzung zur Prüfung einfacher Lösungen (z. B. zur Kontrolle der Inhaltsangabe einer Ampulle). Bestimmung der Grenzkonzentration, bei der noch Fällung eintritt, ermöglicht eine annähernd quantitative Bestimmung. In der Regel wird je 1 Tropfen Probelösung auf dem Objektträger mit je einem der Salze: NH_4-, K-, Na-Chlorid, -Nitrat und -Sulfat versetzt; es hat immer etwas Salz ungelöst zu bleiben[6]). Die bei 23 Alkaloidsalzen und basischen Stoffen erhaltenen Ergebnisse sind in Tabellen zusammengestellt, auf die wir verweisen. Die nicht in der Tabelle enthaltenen Verbindungen Atropinsulfat, Urotropin, Antipyrin, Emetin-HCl gaben uncharakteristische oder keine Fällungen. Es handelt sich nicht immer um einfache Aussalzung; manchmal tritt doppelte Umsetzung ein. Auch ist fallweise Doppelsalzbildung oder Änderung des Krystallwassergehaltes möglich.

[1]) Mikrochemie **16**, 236 (1935). — [2]) Pharm. Weekbl. **71**, 858 (1934). — [3]) Pharm. Weekbl. **70**, 551 (1933); vergl. diese Ztschrft. **100**, 357 (1935). — [4]) Pharm. Weekbl. **69**, 616 (1932); Mikrochemie **11**, 132 (1932); vergl. diese Ztschrft. **97**, 128 (1934). — [5]) Mikrochemie **16**, 37 (1935). — [6]) Manchmal tritt die Krystallfällung bei Verwendung von weniger Salz ein.

Nach A. Kofler und J. Geyr[1]) genügt die von M. Wagenaar[2]) empfohlene Krystallfällung mit Jod-Jodkaliumlösung[3]) nicht immer zum sicheren Cumarinnachweis. Sie identifizierten daher die Cumarinkrystalle in den Mikrosublimaten von Drogen durch Mikro-F. P.-Bestimmung nach L. Kofler[4]) im Apparat von L. Kofler und H. Hilbck[5]), neuerdings in dem von L. Kofler[6]).

Die Verfasser fanden *zwei in monotropem Verhältnis stehende Cumarinmodifikationen*. Die *Mikrosublimation* bei etwa 55°, geringem Abstand und Atmosphärendruck liefert vorwiegend die höher schmelzende Form. Im Vakuum und bei größerem Abstand entstehen mehr niedrig schmelzende Krystalle. Um Krystalle aus Lösungen zu gewinnen, wurde 1 Tropfen einer konz. Lösung auf den Objektträger gebracht und nach Auftauchen der ersten Kryställchen mit einem Deckglas bedeckt.

Stabile Form, F. P. 67°: Kurze Prismen, seltener Sterne. *Rhombisch-hemimorph*[7]), optisch positiv, Achsenwinkel $2V = 80°$.

Metastabile Form, F. P. 64°: In den *Sublimaten* dünne, rhomboidische Blättchen; Kantenwinkel 59°, kleiner Achsenwinkel. *Aus heißen wäßrigen Lösungen* krystallisiert das Cumarin in langen, dünnen, oft gebogenen und konisch zulaufenden Nadeln oder Bändern (metastabil), daneben vereinzelte rechteckige Blättchen (stabil). Mit zunehmender Abkühlung der Lösung nehmen letztere zu. Von den optisch negativen, *monoklinen* Nadeln gibt es zwei, im krystalloptischen Verhalten voneinander verschiedene Gruppen. (Einzelheiten und Skizzen im Original.) Die metastabile Form wandelt sich bei Berührung mit der stabilen bald in diese um und ist viel flüchtiger. Läßt man die aus heißer wäßriger Lösung gebildeten, langen Nadeln einige Stunden in dieser Lösung stehen, so tritt Umwandlung in mikrokrystalline rechteckige Blättchen ein. Auch mechanische Zertrümmerung der Nadeln begünstigt die Umwandlung. Für den praktischen Cumarinnachweis in Sublimaten genügt die Mikro-F. P.-Bestimmung.

Die unmittelbar aus den Drogen gewonnenen Mikrosublimate können beide Formen enthalten, ihr Mengenverhältnis hängt von den Versuchsbedingungen ab. Man gewinnt oft schönere Krystalle durch Befeuchten der Droge vor der Sublimation. Aus dem kondensierenden Wassertropfen krystallisiert das Cumarin bei raschem Verdunsten in der Wärme vorwiegend metastabil, bei langsamem Verdunsten, bei Zimmertemperatur, stabil. Durch Behandlung frischer Blätter von Prunus avium und mancher anderer Drogen mit Ammoniak[8]) erhält man reichlichere Subli-

[1]) Mikrochemie **15**, 67 (1934). — [2]) Mikrochemie **13**, 141 (1933); vergl. diese Ztschrft. **102**, 69 (1935). — [3]) L. Geret, Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **11**, 69 (1920); vergl. diese Ztschrft. **102**, 69 (1935). Siehe auch O. Tunmann und L. Rosenthaler, Pflanzenmikrochemie, S. 322 (1931). — [4]) Arch. der Pharm. **270**, 293 (1932). — [5]) Mikrochemie **9**, 38 (1931); vergl. diese Ztschrft. **90**, 73 (1932); **99**, 360 (1934); **105**, 293 (1936). — [6]) Mikrochemie **15**, 242 (1934); vergl. diese Ztschrft. **105**, 293 (1936). — [7]) Siehe P. Groth, Elemente der physikalischen und chemischen Krystallographie, S. 166 (1921). — [8]) A. v. Lingelsheim, Festschrift f. A. Tschirch, S. 149 (1926).

mate. Die beste Temperatur für Sublimation und Destillation des Cumarins aus Drogen oder frischen Blättern ist etwa 75°. Den Mikro-Schmelzpunkt (F. P.) kann man oft schon mit den direkt aus der Pflanze erhaltenen Krystallen bestimmen. Manchmal ist eine Umsublimation bei niedrigem Abstand und etwa 55° auf ein Deckglas empfehlenswert. Anderes untersuchte Pflanzenmaterial siehe im Original.

Die colorimetrische Coffein-Mikrobestimmung von G. Denigès[1]) ist die quantitative Anwendung einer umgestalteten qualitativen Purinreaktion nach H. Weidel[2]). Die Methode wurde von Denigès[3]) auch zur Coffeinbestimmung in Kaffeesurrogaten vorgeschlagen. *Ausführung:* Ein $CHCl_3$-Extrakt des Coffeins wird bei sehr gelinder Wärme in einem Porzellantiegel mit Griff (Durchmesser etwa 5 *cm*) zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird mit 6 Tropfen kalt gesättigten Bromwassers versetzt und mit verdünnter Salzsäure [1 Teil Salzsäure (D 1,18—1,19) und 9 Teile Wasser] oder n-Salzsäure verdünnt. Durch rasches und andauerndes Schwenken des Tiegels in engem Kreis um den oberen Teil einer Bunsenflamme verdampft man die Flüssigkeit zur Trockne und erhitzt wie oben weiter, bis der Rückstand gänzlich orangerot geworden ist, ohne Spuren von Gelb (und ohne Veraschung!). Nun setzt man 10 *ccm* destilliertes Wasser und 1 Tropfen 5%ige Mercuriacetatlösung[4]) zu, rührt mit einem Glasstab bis zur Lösung des Rückstandes und gießt in ein Probierglas (12—15 *mm* Durchmesser) über. Der granatrote Farbton wird mit dem von sehr farbbeständigen Standardlösungen verglichen, die unter möglichst gleichen Bedingungen mit 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12 Zehntel-*mg* Coffein bereitet worden sind. Die Stammlösung enthält 200 *mg* reines Coffein in 100 *ccm* verdünnter Salzsäure. 1 Tropfen davon (aus gewöhnlicher Tropfflasche) entspricht etwa 0,1 *mg* Coffein. Ersetzt man das Hg-Acetat durch 2 Tropfen Zn-Acetatlösung[5]) und 1 Tropfen reinen Eisessig, so erhält man eine ebenfalls gut vergleichbare *gelbe* Lösung. Die Probe soll am besten zwischen 1 und 12—16 *mg* Coffein enthalten. *Bestimmungsgrenze:* 0,1 *mg*. Im Notfall kann bloße Auflösung des orangeroten Abdampfrückstandes in Wasser eine colorimetrierbare Flüssigkeit liefern. (Weniger gut als oben.)

A. Kofler[6]) berichtigt Literaturangaben über Krystallform, krystallographische Konstanten (insbesondere den Brechungsindex) des Coffeins und Theobromins.

Coffein (wasserfrei): Krystalle für krystalloptische Beobachtungen erhält man durch Sublimieren zwischen 80 und 100°, bei 11 *mm* Hg und 5 *mm* Abstand auf vorgewärmtem Auffangdeckglas. Es empfiehlt sich,

[1]) Compt. rend. **199**, 1622 (1934); Bull. Trav. Soc. Pharm. Bordeaux **73**, 5 (1935). — [2]) Ann. der Chem. **158**, 353 (1871). Siehe auch M. Gomberg, Journ. Americ. Chem. Soc. **18**, 347 (1896); vergl. diese Ztschrft. **39**, 448 (1900). Älteres Schrifttum im Original. — [3]) Bull. Trav. Soc. Pharm. Bordeaux **72**, 345 (1934). — [4]) 5 *g* Mercuriacetat, in 100 *ccm* heißem, mit 2 *ccm* Eisessig angesäuertem Wasser gelöst. — [5]) 5 *g* Zn-Acetat, wie in voriger Fußnote gelöst (oder 3 *g* gefälltes Zinkoxyd, in 6 *ccm* Eisessig gelöst und mit aq. dest. auf 100 *ccm* aufgefüllt). — [6]) Mikrochemie **15**, 319 (1934). Siehe auch A. Nestler, Ber. Deutsch. Botan. Ges. **19**, 350 (1901); vergl. diese Ztschrft. **47**, 261 (1908).

dieses vorher zu impfen[1]): 1. Sechsseitige Nadeln oder Stengel, fast immer an den Enden aufgefasert. Gerade auslöschend. Doppelbrechend: α (parallel der Längsrichtung) = 1,446, γ (parallel der Querrichtung) = etwa 1,70. 2. Seltener kurze, regelmäßig sechseckige Prismen. 3. Vereinzelt einheitlich auslöschende, sechsseitige Blättchen. *Bei raschem Erhitzen unter dem Mikroskop*[1]) (Mikro-F. P.-Apparat) verschwinden ab 190° die kleinen Krystalle, die größeren wachsen vor allem in die Breite. Krystalle (2) wachsen langsamer, verlieren die Rauhigkeiten an der Endfläche, bleiben aber scharf begrenzt. In dichteren Sublimaten entsteht schließlich bei etwa 200° eine gleichmäßig dicke, wabenartige Schicht, die bei weiterem Erhitzen wieder löcherig wird. F. P. 238°. Aus der Schmelze krystallisieren grobkörnige Aggregate oder schöne sechsstrahlige Skelette. Brechungsexponent gleich dem der Sublimatkrystalle. Optische Achse meist fast senkrecht zur Unterlage. Die Oberfläche der senkrecht zur optischen Achse gerichteten Krystalle erscheint fein chagriniert, nach einigen Tagen stärker. *Aus $CHCl_3$-Lösungen* erhält man 1. Stengel, oft als Bündel feiner Nadeln[2]). 2. Sechsseitige kurze Säulchen, häufig mit vom Oberende ausgehender, sechsseitiger Hohlpyramide. Optische Konstanten wie bei Sublimaten.

Coffein mit Krystallwasser: Durch Verdunsten wäßriger Lösungen. Lange, seidenglänzende, meist am Ende zugespitzte, seltener abgeschrägte Nadeln oder Bänder, teils mit gerader, teils mit schiefer Auslöschung. *Monoklin.* Optisch negativ. Doppelbrechung: $\alpha = 1{,}421$, $\beta =$ rund 1,661, $\gamma =$ rund 1,689. Beim Erhitzen *entweicht das Wasser* ab 70°, die Krystalle trüben sich. Bei etwa 180° bilden sich grobkörnige Ketten wasserfreier Coffeinkrystalle. Bei weiterem Erhitzen entsteht die Krystallschicht (siehe oben).

Theobromin (wasserfrei) wird für krystalloptische Untersuchungen durch mehrstündige Sublimation auf einen schräggelegten Objektträger bei 170° dargestellt. *Mikrosublimat:* 1. Rautenförmige Körner mit symmetrischer Auslöschung. 2. Kurze, rhomboidische Prismen, schief auslöschend. 3. Stäbchen. 4. Viereckige Platten. (Einzelheiten im Original.) 5. *Wiederholungszwillinge.* Bei großen Einzelkrystallen (monokline Säulchen) sind die Zwillingskomplexe mehrfach geknickte Stäbchen, bei kleinen Einzelkrystallen entstehen Keulen, Stengel oder viereckige Platten, parallelgestreift und mit gezähntem Rand[3]). Von diagnostischem Wert (Lösungsgenossen oder Verunreinigungen stören). Die Zwillinge löschen einheitlich — symmetrisch oder gerade — aus. 6. Unter bestimmten Umständen entstehen Nadeln (sehr spitze Rauten). Sie sind Zwillinge. Doppelbrechung ($\alpha = 1{,}435$, $\beta =$ wenig über 1,74, $\gamma =$ stark über 1,74). Mikro-F. P. = 351°.

In Mikrosublimaten konnte *kein wasserhaltiges Theobromin*[4]) gefunden werden.

[1]) L. Kofler, Arch. der Pharm. **270**, 293 (1932). L. Kofler und W. Dernbach, Arch der Pharm. **269**, 104 (1931). — [2]) Diagnostisch unbrauchbar. — [3]) Knochenförmige Krystalle nach R. Eder, Dissertation, Zürich 1911. — [4]) Siehe dagegen A. Heiduschka und N. J. Meisner, Arch. der Pharm. **261**, 106 (1922); vergl. diese Ztschrft. **65**, 206 (1924/25).

In Krystalloptik Ungeübte mögen auf dem *Heiztisch* 1. den Schmelzpunkt beobachten: *Theobromin* zeigt hohe Schmelz- und Verflüchtigungstemperatur. 2. *Coffein* wandelt sich um. Enthält das Sublimat kleinere *Coffein*krystalle, so erreicht man oft nicht einmal bei raschem Erhitzen den Schmelzpunkt, bei *Theobromin* und gleicher Erhitzungsart erreicht man den viele höheren Schmelzpunkt nur mit großen Krystallen, Bestätigung durch Brechungsindex.

Soll man nadelförmige *Coffein- und Theobrominkrystalle* unterscheiden, so bettet man in CH_2J_2 ein: Ist γ mit der Schwingungsrichtung des Analysators parallel, so bricht *Coffein* schwächer als die Einbettungsflüssigkeit, *Theobromin* stärker. Zur Unterscheidung beider Stoffe sind auch die *Unterschiede der Löslichkeit in $CHCl_3$ und CCl_4* (siehe Literatur) gut brauchbar. (Mikrophotographische Tafeln und Krystallskizzen im Original.)

M. Wagenaar[1]) gibt außer anderen auch einige mikrochemische Reaktionen zur näheren Identifizierung zweier Chininderivate an:

I. Chinincarbonat (Aristochin). 1. *Krystallisation des Jodchinin-oxalats:* Man verrührt einige Krystalle der Probe mit Wasser und bringt in die Suspension einige Oxalsäurekrystalle und 1 Tropfen Jod-Jodkaliumlösung. Die anfänglich entstehende Trübung löst sich leicht in Aceton. Dann krystallisieren zahlreiche dichroitische Nädelchen, klein, aber kennzeichnend. *Euchinin* (siehe unten): 0. Erfassungsgrenze 0,1 *mg* Aristochin (Verdünnung 1:100). 2. *Krystallisation des unlöslichen Nitrats:* Am besten bei schwach kongosaurer Reaktion[2]), insbesondere nach Zusatz winziger Oxalsäurekrystalle, aber nicht sicher. 3. *Mikrochemische Ausführung der Thalleiochinreaktion:* Man bringt einige Probekryställchen in einen etwa 4 *mm* hohen Glasring auf einem Objektträger I und bedeckt den Ring mit einem Objektträger II. In einem daran hängenden Tröpfchen verdünnter Salzsäure sind einige $KClO_3$-Krystalle suspendiert. Durch Erwärmen von II mit umgekehrter Mikroflamme entwickelt sich Chlor, das man einen Augenblick einwirken läßt. Nach Entfernung von II und Ring betupft man die Krystalle mit 1 Tröpfchen Ammoniak: Sofort Grünfärbung; am besten bei Vergrößerung zu beobachten.

II. Chinin-Kohlensäureäthylester (Euchinin). 1. Löst man Nadeln von Euchinin[3]) in *Acetonwasser*, so krystallisiert das Euchinin bei der Verdampfung des Lösungsmittels in schönen, charakteristischen Säulen aus. 2. *Krystallisation durch Fällung mit Ammoniak:* Löst man einige Nädelchen der Probe in verdünnter Salzsäure und fügt einen geringen Ammoniaküberschuß zu, so entsteht eine Trübung, die sich sofort löst. Nach Zusatz einiger Tröpfchen Aceton und Verdampfen des Lösungsmittels krystallisieren sehr kennzeichnende Rosetten aus. 3. *Krystallisation des salzsauren „Herapathits“*: Nach Lösen von Euchinin

[1]) Pharm. Weekbl. **71**, 316 (1934). — [2]) L. van Itallie und M. Le Coultre, Pharm. Weekbl. **57**, 741 (1920). A. R. W. E. van der Veen, Pharm. Weekbl. **57**, 742 (1920). — [3]) Pharm. Weekbl. **71**, 435 (1934).

in verdünnter Salzsäure entsteht mit 1 Tropfen Jod-Jodkaliumlösung eine amorphe Fällung, aus deren gelber Lösung in Aceton nach Verdampfen des Lösungsmittels der „*Herapathit*" in schönen Büscheln und Krystallkomplexen krystallisiert. 4. *Krystallisation mit Ammoniak und Jodlösung: Ausführung* a): Man verseift einige Nädelchen mit Ammoniak, fügt Jodlösung zu und erwärmt. Der zuerst ausfallende Jodstickstoff löst sich bei weiterem Erhitzen, während die Lösung hellgelb wird. Nach einiger Zeit sind deutlich hexagonale CHJ_3-Krystalle entstanden. b) Einige Krystalle werden mit verdünnter Natronlauge verseift innerhalb eines Glasrings, der mit einem Objektträger bedeckt ist. Dieser wird an seiner Oberfläche mit einem Wassertröpfchen gekühlt. Beim Erwärmen kondensiert am Objektträger ein Wassertröpfchen mit Alkoholspuren, die sich, wie üblich, mit Ammoniak und Jod zu Jodoform umsetzen lassen. 5. *Mikro-Thalleiochinreaktion* wie oben. P. Haas.

---

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

P. Haas.

Mikrochemie. Nachweis und Bestimmung anorganischer Bestandteile des tierischen und menschlichen Organismus. Zum Nachweis kleinster Bleimengen im Liquor nach einer Modifikation der Methode von L. T. Fairhall[1]) dampfen R. U. Harwood und Doris Brophy[2]) 5 *ccm* Probeflüssigkeit in einem Quarztiegel zur Trockne, zerstören die organische Substanz durch Zusatz von etwa 0,5 *ccm* Salpetersäure und versetzen den Rückstand mit 2 *ccm* etwa 6 n-Salzsäure. Nach neuerlichem Eintrocknen nimmt man mit 2 *ccm* 2 n-Salzsäure auf und überträgt die Flüssigkeit, 6 *ccm* einschließlich Waschwasser, in ein Jenaer Zentrifugenglas. Nach Zusatz von 1 *ccm* gesättigter NH_4Cl-Lösung und von Ammoniak bis zur eben noch sauren Reaktion (Methylorange) wird 1 Tröpfchen 2%iger Cupriacetatlösung zugesetzt und H_2S eingeleitet. Die Sulfide werden abzentrifugiert, 3mal mit 0,01 n-Salzsäure gewaschen und im Wasserbad mit 2 Tropfen Salpetersäure gelöst. Die Lösung wird auf einem Objektträger mittels einer Heizplatte verdampft, dann setzt man etwa 10 *cmm* 1%iger Natriumacetatlösung zu, trocknet wieder ein, kühlt den Objektträger auf Eis, fügt 5 *cmm* 10%iger Essigsäure und ein KNO_2-Kryställchen zu. Positiv: K-Cu-Pb-Nitritkrystalle in der Randzone des Niederschlages.

Die Bestimmung von Bleispuren in biologischen Materialien, insbesondere in Knochen, nach G. R. Lynch, R. H. Slater und T. G. Osler[3]) beruht auf nasser Veraschung, Extraktion

---

[1]) Journ. of Biol. Chem. **57**, 455 (1923); vergl. diese Ztschrft. **64**, 403 (1924). Journ. of Ind. Hyg. **4**, 9 (1922); vergl. diese Ztschrft. **71**, 270 (1927). — [2]) Journ. of Ind. Hyg. **16**, 25 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 115 (1935). — [3]) Analyst **59**, 787 (1935).

des Bleis mit Diphenylthiocarbazon[1]), dann Colorimetrie als Sulfid. Man scheidet $Ca^{\cdot\cdot}$ und $PO_4^{'''}$ gesondert ab[2]). Die Veraschung dauert für 4 *g* Knochen 4—7 Stunden, die Gesamtanalyse für Knochen und anderes biologisches Material 1—2 Tage. Es sind noch 0,02 *mg* Pb genau bestimmbar. Die gefundenen Werte sind weit höher als die von anderen Verfassern angegebenen. Bester Bereich der Methode 0,25—0,50 *mg* Pb, maximal 1 *mg*. Reagenzien: Möglichst bleifrei herzustellen. Blindversuche für Reagenzien und Apparatur! 1. Salpetersäure, p. a. 2. Schwefelsäure, p. a. 3. Doppelt rektifizierter Alkohol. 4. Säure-Alkoholmischung: 1%ige Schwefelsäurelösung in 80%igem doppelt rektifizierten Alkohol. 5. Kaliumcarbonat p. a. 6. Eisessig, p. a. 7. Ammoniak, p. a. (D 0,880). 8. Ammoniumacetatlösung (5 *ccm* = 2 *g* Essigsäure). Aus 6. und 7. bereitet. 9. Ammoniumcitratlösung (5 *ccm* = 2 *g* Citronensäure). Aus 7. und Citronensäure, p. a. bereitet. 10. 5%ige NaCN-Lösung. 11. Diphenylthiocarbazon, zu 0,1% in Chloroform gelöst. 12. Chloroform, p. a., redest. 13. Kaliumsulfat. 14. $CuSO_4$-Lösung (1 *ccm* = 1 *mg* Cu). *Ausführung:* a) Für Knochen, Mark und Zähne: I. 2—4 *g* Substanz werden fast wie nach Allport und Skrimshire (a. a. O.) behandelt, nur wird nach Erkalten des Aufschlusses ein zweites Mal Salpetersäure zugesetzt und vertrieben. Der Inhalt des Zersetzungskolbens wird in ein 250 *ccm*-Becherglas umgeleert, unter Nachspülen mit Wasser und einer schwach ammoniakalischen Ammoniumacetatlösung: Gesamtvolumen etwa 50 *ccm*. Man setzt etwa 25 *ccm* (3) zu und läßt über Nacht im Eiskasten stehen. II. Die $CaSO_4$-Fällung wird durch einen kleinen Hirschtrichter abfiltriert und mit etwa 50 *ccm* (4) gewaschen. Das Filtrat (B_1) wird auf etwa 50 *ccm* eingeengt. Die Fällung wird mit etwa 50 *ccm* kochendem destillierten Wasser in dasselbe Becherglas zurückgespült; dann setzt man eine Lösung von 4 *g* (5) in 50 *ccm* kochendem Wasser zu. Nach Kochen läßt man das Gemisch 2—4 Stunden auf dem Wasserbad stehen. III. Nach Erkalten wird das Ca-Carbonat durch denselben Hirschtrichter filtriert und mit möglichst wenig 0,5%iger Na_2CO_3-Lösung gewaschen. Man vereinigt das Filtrat B_2 mit B_1 und dampft auf etwa 50 *ccm* ein (B). Das Ca-Carbonat wird mit etwa 50 *ccm* destilliertem Wasser in das ursprüngliche Becherglas zurückgespült und mit der zur Lösung ausreichenden Menge (6) versetzt. (Lösung A). IV. A und B werden, jede Lösung gesondert, folgendermaßen extrahiert: Nach Zusatz von 5 *ccm* (8) und einem bekannten Volumen (5—10 *ccm*) (9) macht man ammoniakalisch. Man fügt 2 *ccm* (10) zu, bringt in einen 150 *ccm*-Scheidetrichter, ergänzt das Volumen auf 100 *ccm* und schüttelt sofort mit 10, 7,5 und 5 *ccm* (11) je 2—3 Minuten aus. Darauf folgen zwei bis vier (oder mehr) Extraktionen mit $CHCl_3$ allein (15, 10, 5 *ccm* usw.), bis die wäßrige Lösung völlig entfärbt ist. Jeder Extrakt wird mit Wasser in einen zweiten Scheidetrichter gespült und in ein Pyrexreagensglas (20 × 2,5 *cm*), das ein Kryställchen (13) enthält, abgelassen. A- und

[1]) N. L. Allport und G. H. Skrimshire, Analyst **57**, 440 (1932); vergl. diese Ztschrft. **101**, 383 (1935). Unabhängig von G. R. Lynch usw.: D. W. Kent-Jones und C. W. Herd, Analyst **58**, 152 (1933); vergl. diese Ztschrft. **104**, 220 (1936). — [2]) Privatmitteilung von Dr. Dyer.

B-Extrakte können in demselben Reagensglas aufgefangen werden. Nach Abdestillieren des Chloroforms wird der Rückstand mit 1 *ccm* konz. Salpetersäure 30 Minuten im kochenden Wasserbad erhitzt; dann setzt man 0,5 *ccm* (2) zu und erhitzt über kleiner Flamme, gegebenenfalls unter Zusatz von 0,5 *mg* $CuSO_4$. Nach beendeter Oxydation kocht man HNO_3-Reste fort und versetzt nach dem Erkalten mit etwa 20 *ccm* Wasser. V. Das Blei im Rückstand wird colorimetrisch gegen einen Pb-Acetat-Standard (1 *ccm* = 0,01 *mg* Pb) nach A. G. Francis, C. O. Harvey und J. L. Buchan[1]) bestimmt. Die Vorbereitung der Pb-Probelösung wird, wie folgt, modifiziert: Der Inhalt des Probierglases wird ammoniakalisch gemacht; man setzt 5 *ccm* (8) und 2 *ccm* (10) zu. Vermutet man kleine Pb-Mengen, so wird die ganze Lösung in einen Neßlercylinder gebracht und nach Na_2S-Zusatz direkt mit dem Standard verglichen, den man aus einer Bürette zulaufen läßt. Bei unbekannter oder voraussichtlich großer Pb-Menge bringt man die Lösung auf Volumen (z. B. 50 *ccm*) und versetzt aliquote Teile davon im Neßlercylinder mit entsprechend geänderten Reagenzienmengen. b) Organe: 10—20 *g* Gewebe werden in 5—10 *ccm* konz. Salpetersäure unter schwachem Erwärmen gelöst. Nach dem Erkalten wird ein bekanntes Volumen der Lösung (2) (5—7,5 *ccm*) zugesetzt. Oxydation wie bei Knochen. Das Blei wird aus dem Oxydationsgemisch nach Verdünnung mit 50 *ccm* Wasser, Zusatz von (8), (9), (7) und (10) (wie bei Knochen) und Umgießen in einen Scheidetrichter bestimmt. c) 50—100 *ccm* Blut werden in einem Becherglas auf dem kochenden Wasserbad eingedampft oder mit 10—20 *ccm* konz. Salpetersäure in einer Quarzschale eingekocht. Im ersten Fall spült man den Rückstand mit 10—20 *ccm* (1) in den Quarzkolben und kocht dessen Inhalt gelinde bis zur Auflösung. Nach Erkalten wird eine gemessene Menge von 5—7 *ccm* Schwefelsäure zugesetzt und die Oxydation durch gelindes Erwärmen eingeleitet. Nach beendeter Oxydation kocht man die Salpetersäure fort und extrahiert. d) 500 *ccm* Harn werden in einer Abdampfschale auf etwa 25 *ccm* eingeengt: der Rückstand wird mit 10—20 *ccm* (1) in einen Quarzkolben gespült. Nun verfährt man weiter wie oben. Bei b, c, d braucht man $Ca^{\cdot\cdot}$ von PO_4''' nicht zu trennen; es genügt, das Ca-Phosphat durch etwas Ammoniumcitrat in Lösung zu halten. e) 2—4 *g* Stuhl (getrocknet) werden in einem Quarzkolben bei gelindem Erhitzen in 5—10 *ccm* (1) gelöst. Nach Erkalten wird ein gemessenes Volumen (5—7,5 *ccm*) (2) zugesetzt. Weiter wie b). Wenn wenig Ca-Phosphat vorliegt, kann man sofort extrahieren (siehe b); wenn viel Ca-Phosphat zugegen ist, so sind $Ca^{\cdot\cdot}$ und PO_4''' wie oben zu trennen.

Obwohl die Verfasser niemals Wismut in biologischem Material fanden, wäre es — wenn doch einmal vorhanden — durch Elektrolyse des Nitratgemisches oder, wie folgt, zu entfernen: 1. Man oxydiert den Diphenylcarbazonrückstand ohne $CuSO_4$-Zusatz. 2. In einem aliquoten Teil der mit Ammoniak, dann, zur Lösung etwa ausgeschiedener unlöslicher Pb-Verbindungen, mit Salpetersäure erwärmten Rückstands-

[1]) Analyst **54**, 725 (1929).

lösung bestimmt man Pb + Bi wie oben unter V; in einem gleichen aliquoten Teil wird vor Zusatz von (8) und (9) das Wismut nach J. H. Hamence[1]) extrahiert; in der wäßrigen Schicht wird das Blei wie unter „V" bestimmt (Einzelheiten im Original). — In einem Pb-Bi-Gemisch kann Bi nur annähernd bestimmt werden, da 0,05 *mg* Bi nur wenig tiefere Färbung ergeben als die gleiche Pb-Menge.

Man kann ein Vorhandensein von Wismut auch, wie folgt, kontrollieren: Die Rückstände nach der Pb- oder Bi-Bestimmung (oder beider) werden vereinigt, $Pb^{\cdot\cdot}$ (und $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$) mit H_2S gefällt und die Sulfide in Salpetersäure gelöst. Man erhält schließlich eine Lösung in verdünnter Essigsäure, aus der man durch Chromat Pb (+Bi) fällt. Auf tropfenweisen Zusatz 10%iger Natronlauge bleibt $Bi(OH)_3$ ungelöst suspendiert, wodurch 0,02—0,05 *mg* Bi neben 1,0—2,0 *mg* Pb erfaßbar sind.

Die in diesem Bericht unter „Colorimetrie" erwähnten photo- und nephelometrischen Bestimmungsmethoden nach B. Wandrowsky[2]) sind auch auf Tier- und Pflanzenmaterial anwendbar, wovon man 2—10 *g* Trockensubstanz vollständig (!) verascht.

In Fortführung der Magnesiumbestimmung von M. Mousseron[3]) durch Titration des im NH_4-Mg-Phosphat enthaltenen Ammoniaks bestimmen R. Wolff und Mlle. M. Train[4]) Magnesium in tierischen Geweben. *Ausführung:* Etwa 5 *g* Gewebe werden im Trockenschrank in einem Wägegläschen getrocknet. Knapp vor der Bestimmung bringt man den Rückstand in einen Pt-Tiegel, erhitzt zuerst mit kleiner Flamme, läßt die verkohlte Masse freiwillig verglimmen und verglüht mit Mékerbrenner bis zur weißen (höchstens schwach gelben) Asche. Man löst sie in 1 *ccm* konz. Salzsäure unter schwachem Erwärmen auf dem Wasserbad, bringt die Lösung in ein Spitzzentrifugenröhrchen[5]) (Pyrex) und wäscht den Tiegel 2mal mit je 3 *ccm* Wasser. Man bringt das Röhrchen auf 1—2 Minuten ins Wasserbad und setzt 2 *ccm* gesättigte Ammoniumoxalatlösung zu, dann tropfenweise Ammoniak (Methylrot) bis zum p_H-Wert 5 (mit Hilfe eines Walpolekomparators, wenn die Lösungen gefärbt sind). Sollte Fe ausfallen, wäre die Lösung zu verdünnen. Man bringt das Rohr auf 5 Minuten ins Wasserbad und läßt $^1/_2$—1 Stunde erkalten, zentrifugiert die Ca-Fällung ab und wäscht sie mit 3×5 *ccm* siedendem Wasser. Überstehendes und Waschflüssigkeiten werden in einem Tiegel gesammelt und auf dem Wasserbad eingeengt.

In der Lösung des Niederschlages in 5 *ccm* n-Schwefelsäure wird Calcium mit 0.01 n-$KMnO_4$-Lösung in der Wärme titriert. $(n—n') \times 0.2 = mg$ Ca. ($n = ccm$ für die Probe, $n' =$ für den Blindwert).

Die eingeengte Lösung aus dem Tiegel wird in einem Spitzzentrifugenglas im Wasserbad auf etwa 5 *ccm* eingeengt. Man tropft allmählich

[1]) Analyst **58**, 461 (1933); **59**, 274 (1934); vergl. diese Ztschrft. **100**, 125 (1935). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **105**, 53 (1936). — [3]) Dissertation, Montpellier 1927; siehe auch F. Pregl, Die quantitative organische Mikroanalyse, 3. Aufl. S. 120 (1930) und I. K. Parnas und R. Wagner, Biochem. Ztschrft. **125**, 253 (1921); vergl. diese Ztschrft. **69**, 315 (1926). — [4]) Bull. de la soc. de chim. biol. **15**, 820 (1933). — [5]) In Cr-Schwefelsäure aufbewahrt und knapp vor Gebrauch abgespült.

4 Tropfen 20%ige Ammoniumcitratlösung, 1 *ccm* 10%ige NH_4Cl-Lösung, 1 *ccm* Ammoniak (1:3) und 1 *ccm* 5%ige Na_2HPO_4-Lösung zu. (Bei mehr als 2 *mg* Mg nimmt man besser je 2 *ccm* der drei Reagenzien.) Man bringt die Röhrchen auf ½ Stunde in ein Wasserbad von 60° und rührt vorsichtig mit einem Glasstäbchen, ohne die Wände zu berühren. Man zentrifugiert die Fällung ab und wäscht sie einmal mit 5 *ccm* Ammoniak (1:3), dann mehrmals (meist 3mal) mit je 5 *ccm* 95%igem Alkohol, der jedesmal 10 Minuten mit der Fällung im Wasserbad von 60° in Berührung bleibt; dies so oft, bis die Waschflüssigkeit die Neßlerreaktion nicht mehr gibt. Die Lösung des Niederschlages in etwas Schwefelsäure (1:3) destilliert man im Parnas-Wagner-Apparat in Wasser über, das etwas alizarinsulfosaures Natrium enthält. Das Destillat wird in dem Maß, wie Ammoniak übergeht, mit 0,01 n-Schwefelsäure aus einer in 0,05 *ccm* geteilten Mikrobürette neutralisiert. (Verbrauch = n *ccm* Säure; Blindwert = n′ *ccm*). (n—n′) × 0,243 = *mg* Magnesium. Ist Ca:Mg nicht mehr als 3:1 vorhanden, so erübrigt sich die Abtrennung der Ca-Fällung. Genauigkeit etwa 0,02 *mg* Mg (Tabellen im Original).

Ch. O. Guillaumin[1]) zeigt die Fehlerquellen der wichtigeren üblichen biochemischen Ca-Mikrobestimmungsmethoden sowie von Unreinheiten der Reagenzien stammende Fehlerquellen auf und beweist, daß Ammoniumoxalat das Calcium des Menschenserums nicht immer gänzlich fällt, daß die Gehalte des Plasmas und Serums an Gesamt-Ca praktisch gleich sind und daß die Menschenerythrocyten immer Ca in minimalen, aber wechselnden Mengen enthalten[2]). Auf dieser Grundlage gibt er folgende Mikrobestimmung für Plasma- und Serumcalcium an. *Probenahme:* Unter Anwendung von Kälte, besser von Hirudin oder Heparin läßt man das Serum (aus 5 *ccm* Blut) einige Minuten nach der Entnahme mit gut geeichter Ostwald-Meillèrepipette vollkommen ablaufen und zentrifugiert. Die Veraschung im Pt-Tiegel ist immer dann zu empfehlen, wenn die Charakterisierung des Ca-Ions ebenso wichtig ist wie seine Bestimmung. (Gegebenenfalls im O_2-Strom.) Trichloressigsäureenteiweißung ist theoretisch hinreichend[3]). Die Trichloressigsäure soll in redestilliertem Wasser gelöst sein.

Infolge gewisser Nachteile dieser Enteiweißung (s. Original) zieht Guillaumin die Veraschung nach L. Lematte, G. Boinot und E. Kahane[4]) vor: Man bereitet vorher 500 (1000) *ccm* einer Mischung von 2 Raumteilen Perchlorsäure (D 1,61) und 5 Raumteilen konz. Salpetersäure[5]). In einen Pyrex-Kjeldahlkolben (60—100 *ccm*) mißt man ein: 5 *ccm* Serum (Plasma) + Pipettenspülwässer, 15 *ccm* Säuregemisch, fügt ein Glaskügelchen zu und erhitzt gelinde auf einem Drahtnetz unter Absaugen der Säuredämpfe. Sobald das Gemisch gelb wird, erhitzt man

[1]) Bull. de la soc. de chim. biol. **12**, 1269 (1930); **14**, 85 (1932). — [2]) Einzelheiten dieser ausgezeichneten kritischen Arbeit und zahlreiches Schrifttum im Original. — [3]) Sie ist aber nur dann zu verwenden, wenn der Mineralgehalt der Filter absolut zuverlässlich ist (1 Vol. Serum, 3 Vol. Wasser, 1 Vol. 20%ige CCl_3COOH). — [4]) Journ. de Pharm. et de Chim. [8] **5**, 325 (1927); vergl. diese Ztschrft. **75**, 72 (1928). — [5]) Es empfiehlt sich, den Ca-Gehalt in je 50 ccm dieser Säuren zu bestimmen.

langsamer bis zu dessen Entfärbung; dann erhitzt man wie anfangs. Sollte sich die Flüssigkeit schwärzen, sind unverzüglich einige *ccm* Säure zuzusetzen. Ist danach das Gemisch wieder bräunlich geworden, so nimmt man die anfängliche Heizstärke wieder auf, bis zu völliger Entfärbung. Schließlich dampft man zur Trockne ein. (Bisher 10—15 Minuten.) Nach dem Erkalten nimmt man den Rückstand mit 5—6 *ccm* redestilliertem Wasser und 5—10 Tropfen Salzsäure auf und kocht einige Sekunden lang; die völlig klare Flüssigkeit spült man mit 2×2 *ccm* Wasser nach und fällt das Calcium in einem Pyrex-Clarkröhrchen, wie folgt:

Man bringt das Röhrchen auf 1—2 Minuten ins Wasserbad, setzt 2 *ccm* gesättigte Ammoniumoxalatlösung zu, ohne die Rohrwände zu befeuchten; dann tropft man reines Ammoniak zu, bis der p_H-Wert etwa 5 (Methylrot- oder Kresolgrünlösung) beträgt. Nach weiteren 5 Minuten im Wasserbad läßt man 30—60 Minuten erkalten, zentrifugiert und saugt mit Ambardheber[1]) ab, Rohrende höchstens 1 *mm* über dem Niederschlag. Die Fällung soll nie länger als 3 Stunden mit der Flüssigkeit in Berührung bleiben.

Die exakteste Endbestimmung ist die alkalimetrische: Man wäscht die Fällung einmal mit 5—10 *ccm* siedender 1%iger Ammoniumoxalatlösung, zentrifugiert und dekantiert mittels Capillarhebers, bringt den mit einigen *ccm* redestilliertem Wasser aufgerührten Niederschlag quantitativ in ein Pt-Tiegelchen (oder sammelt ihn zuerst in einem 3 *ccm*-Filter bester Qualität), dampft auf dem Wasserbad zur Trockne, glüht bei 950—1000° 10—15 Minuten in einem durch Carborundumstäbchen geheizten Elektroofen der Firma Kleß, Darmstadt[2]) und löst den erkalteten Rückstand in 2 *ccm* 0,025 n-Salzsäure oder 5 *ccm* genau gestellter 0,1 n-Schwefelsäure auf dem Wasserbad. (In ersterem Fall wird der Tiegel mit einem Uhrglas, besser mit einem Quarzdeckel, bedeckt, der nachher mit einigen Tropfen redestilliertem Wasser abgespült wird.) Dann titriert man den Säureüberschuß mit 0,01 n-Natronlauge (frisch bereitet und unter den gleichen Bedingungen gegen 5 *ccm* 0,01 n-Säure mit derselben Mikrobürette gestellt), direkt in den Tiegel auf dem Wasserbad, unter Zusatz eines Tropfens neutraler Methylrotlösung (0,25 *g/l*) auf „Deutlich Gelb". Verbrauch: x *ccm* Lauge. In der 5 *ccm*-Probe sind also 0,2 (5 — n) *mg* Ca enthalten. Abzüglich eines Ca-Gehaltes der Zersetzungssäure (= x) entspricht das [0,2 (5—n)—x] $\times$ 200 *mg/l*. Sollte die Probe kleiner sein als 5 *ccm*, so setzt man die Reagenzienzusätze entsprechend herab und löst den Rückstand in 0,01 n-Schwefelsäure. Berechnung: 1 *ccm* 0,01 n-Lösung = 0,2 *mg* Ca.

Zur Kontrolle (insbesonders unerwarteter Ergebnisse) empfiehlt Guillaumin, den Rückstand neuerlich mit Oxalsäure zu fällen und dann entweder mit $KMnO_4$ zu titrieren oder neuerlich elektrisch zu glühen und wie oben zu titrieren.

In Ermanglung eines elektrischen Ofens beendet man die Bestimmung

[1]) J. O. Halverson und O. Bergeim, Journ. of Biol Chem. **32**, 161 (1917); vergl. diese Ztschrft. **63**, 202 (1923). — [2]) Gaserhitzung ist zu verwerfen.

manganimetrisch. Der Zentrifugenrückstand wird 2mal mit je 5 *ccm* destilliertem Wasser gewaschen. Man zentrifugiert und hebert ab. Statt a) in der Wärme (s. im Original) titriert man besser b) nach A. Leulier, L. Velluz und H. Griffon[1]) in der Kälte: *Erfordernisse*: 1. Schwefelsäure (1:4). 2. 1%ige $MnSO_4$-Lösung. 3. 10%ige KJ-Lösung. 4. 0,01 n-Bijodatlösung [10fach verdünnte 0,1 n-$KH(JO_3)_2$-Lösung (3,249 *g/l*)]. 5. 0,01 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung, mit Zusatz von (2) und Stärke gegen 5 *ccm* Jodatlösung + 10 Tropfen (1) täglich genau gestellt oder für jede Analysenserie durch Verdünnung von 0,1 n-Lösung frisch bereitet. 6. n-$KMnO_4$-Lösung, nicht genau gestellt. 7. 1 *g* entmineralisierte lösliche Stärke, in 100 *ccm* NaCl-Lösung heiß gelöst. *Ausführung:* Auf die Fällung im Zentrifugenrohr gießt man 10 Tropfen (1) unter Verreiben mit Glasstäbchen, 4—5 Tropfen (2), 5 *ccm* (6) und mischt. Nach 3 Minuten setzt man 10 Tropfen (3) (besser eine entsprechende Menge reinster KJ-Krystalle) zu und titriert nach 20—30 Sekunden das freigemachte Jod mit (5). Zum Schluß (7). Der letzte $Na_2S_2O_3$-Zusatz erfolgt langsam: Verbrauch n *ccm* (5). Eine Parallelbestimmung ergibt den genauen Verhältniswert von (5) zu 5 *ccm* (6): m *ccm*. (m—n)2 = *mg* Ca in der Probe. Bei a) wird der $KMnO_4$-Titer mit 0,01 n-Alkalioxalatlösung in n-Schwefelsäure gestellt[2]). Dadurch ist der Fehler durch Selbstreduktion der $KMnO_4$-Lösung[3]) zu vernachlässigen. Für Probevolumina unter 5 *ccm* werden die Reagenzienzusätze entsprechend herabgesetzt. Endbestimmung nach anderen Verfassern siehe im Original.

Ca-Bestimmung in den Blutkörperchen: Hirudinblut wird höchstens 10 Minuten nach der Venenpunktion scharf zentrifugiert und das Plasma abgehebert. Man zieht eine Blutkörperchenprobe durch Eintauchen einer Pipette in die Masse (Bloor), verdünnt mit 7 Raumteilen redestilliertem Wasser, verreibt lange mit 2 Raumteilen einer 20%igen Lösung von Trichloressigsäure und zentrifugiert. Das Überstehende wird eingedampft, der Rückstand im Pt-Tiegel schwach geglüht, mit 10 *ccm* redestilliertem, mit Salzsäure angesäuertem Wasser aufgenommen und, wie bei Serum, mit Oxalat gefällt; die Fällung wird aber 2 Stunden stehen gelassen.

Unter teilweiser Verwendung dieser Technik konnte R. Wolff[4]) den Ca-Gehalt einer Reihe von Lösungsgemischen mit steigendem Eisen-Calcium-Verhältnis bestimmen, das schließlich das der Milz (eisenreichstes Organ) überschreitet; der PO_4'''-Gehalt gleicht dem der Leber (eines der PO_4'''-reichsten Organe). Die auf Clarkröhrchen verteilten Lösungen (je 10 *ccm*) werden mit je einigen Tropfen Salzsäure schwach angesäuert, auf 1—2 Minuten ins kochende Wasserbad gestellt und dann mit Ammoniak (Methylrot) im Walpolekomparator etwa auf den p_H-Wert 5 gebracht. Die Eigenfärbung der Flüssigkeit wird durch eine $FeCl_3$-Lösung

[1]) Bull. de la soc. de chim. biol. **11**, 46 (1929). — [2]) Vor Licht geschützt, einige Monate unverändert haltbar. — [3]) A. Leulier, L. Velluz und H. Griffon, a. a. O. L. Velluz und R. Deschaseaux, Bull. de la soc. de chim. biol. **13**, 797 (1931); Compt rend. soc. de biologie **104**, 976 (1931); vergl. diese Ztschrft. **87**, 49 (1932). — [4]) Bull. de la soc. de chim. biol. **15**, 814 (1933).

gleichen Farbtons ausgeglichen. Die Bestimmung wird, wie folgt, beendigt: Man bringt auf 5 Minuten ins Wasserbad zurück, läßt erkalten und zentrifugiert nach 1stündigem Stehen. Weiter wie bei der manganimetrischen Methode von Ch. O. Guillaumin (s. o.); nur wäscht man den Niederschlag 3mal statt 2mal aus und hebert nicht ab, sondern dekantiert durch Umkehren des Röhrchens. *Ergebnisse:* 1. Die Bestimmung von 0,2—0,4 *mg* Ca wird durch Fe-Mengen von nicht mehr als 6 *mg*/10 *ccm* nicht beeinflußt. 2. Übersteigt der Fe-Gehalt 6 *mg*, so verdünnt man bis zu einer Konzentration unter diesem Gehalt und bestimmt das Calcium in einem aliquoten Teil, bei geringem Ca-Gehalt besser in der Gesamtprobe. Eine Verdünnung des Volumens aufs Doppelte (20 *ccm*) beeinflußt das Ergebnis nicht; es tritt auch keine flockige Fällung auf, selbst wenn jetzt auf 0,4 *mg* Ca 12 *mg* Fe = 30fache Menge (auf 0,2 *mg* Ca 10 *mg* Fe = 50fache Menge) kommen. Dann muß man allerdings 4 statt 2 *ccm* Oxalatlösung verwenden. Wolff hält seine Methode für geeignet zur Ca-Bestimmung in Menschen-, Hunde-, Kaninchen- und Meerschweinchenorganen. (Tabellen im Original.)

G. S. Adair und A. B. Keys[1]) dehnten die Basenbestimmung ($Na^{\cdot}$, $K^{\cdot}$) von J. L. Stoddard[2]) auf $NH_4^{\cdot}$ aus und modifizierten sie für Gesamtbasenmengen, entsprechend 0,2 *mg* Na. *Prinzip:* Die Basen werden durch Elektrodialyse von einer Hg-Kathode als Amalgame fixiert, die durch darüber geschichtete 0,01 n-Schwefelsäure zerlegt werden. Der Säureüberschuß wird mikroacidimetrisch bestimmt.

Apparatur (Zeichnung im Original): Gleichstrom 100—250 V und veränderlicher Widerstand, Schaltung für drei gleichzeitige Versuche. 1. Das Anodengefäß ist ein cylindrisches, unten konisches Glasrohr von 7,5 *cm* Länge und 2 *cm* lichter Weite, das 0,3 *ccm* Hg enthält. In die Spitze ist ein kurzer Pt-Draht eingeschmolzen. Das Gefäß steht in einem 20 *ccm*-Becherglas mit verdünnter Schwefelsäure, in das 2. die Anode eintaucht: Winkelrohr, in dessen zugeschmolzenes unteres Ende ein Pt-Drähtchen eingeschmolzen ist. Das untere Drittel des Rohres ist mit Quecksilber gefüllt, in das der Pt-Zuleitungsdraht taucht. Das Blasentempo in der Säure zeigt den Gang der Dialyse an. 3. Das Kathodengefäß, ein Glasrohr von 9,5 *cm* Länge und 1,5 *cm* Durchmesser, ist nahe dem oberen Ende verengt; am unteren Ende ist ein Kollodiumsack von etwa 4 *cm* Länge befestigt. In das bis zum Rand der Kappe eingefüllte Quecksilber taucht 4. die Kathode [wie (2.), mit längerem senkrechten Rohr]. Die Kollodiumsäcke bereitet man aus 1 Volumen „Necol", gelöst in einem Gemisch von 1 Volumen absolutem Alkohol und 1 Volumen wasserfreiem Äther. Einzelheiten der Herstellung sind im Original einzusehen. Man erweicht den Oberteil eines solchen Sackes durch Alkohol und Äther und zieht ihn über das untere Ende von (3), sodaß er straff anliegt. Man bringt einige Wassertropfen in den Sack und läßt ihn eben in Wasser tauchen; (3) wird einem elektrischen Heizkörper solange gegenübergestellt, bis das Kollodium überall fest am

[1]) Journ. of Physiol. **81**, 162 (1934). — [2]) Journ. of Biol. Chem. **74**, 677 (1927).

Glase angetrocknet ist. Die Säcke sind in Wasser aufzubewahren. *Ausführung:* Die Probelösung kommt in (1)[1]; wenn nötig, wird ein bekanntes Wasservolumen zugesetzt, sodaß man (2) entsprechend hoch stellen kann. Man bringt in (3) 1,5 *ccm* Hg, darüber mit Spritzenpipette 1,5 *ccm* gestellte 0,01 n-Schwefelsäure (für eine Bestimmung der in 0,05 *ccm* Serum enthaltenen Basen hinreichend). Sollte die Probelösung NH_3 enthalten, so empfiehlt sich ein solcher Wasserzusatz, daß die zur NH_3-Absorption verfügbare Lösungssäule nicht unter 2,5 *cm* beträgt. (3) wird an der Verengung in einem kleinen Bürettenständer so befestigt, daß der Sack eben in die Probelösung eintaucht. Man setzt (4) ein, dessen Spitze mindestens 3 *mm* unter die Hg-Oberfläche zu liegen kommt, und schaltet den Strom auf 30 Minuten ein. Nun wird (4) gehoben und mit 1 *ccm* Wasser abgespült; (3) wird leicht geschüttelt, wobei man Berührung der Säurelösung mit dem Sack vermeidet und den Säureüberschuß mit 0,1 n-Natronlauge unter Zusatz von etwas Methylrotlösung nach P. Brandt-Rehberg[2]) titriert; (3) wird sofort ausgespült und in Wasser eingelegt. Quecksilber und destilliertes Wasser müssen gereinigt sein. Von jeder Charge ist ein Blindwert zu bestimmen; beträgt er mehr als 2 *ccm* 0,1 n-Natronlauge, so sind Quecksilber und Wasser weiter zu reinigen. Neue und längere Zeit aufbewahrte Membranen sind durch Blindwertbestimmung und Messungen an bekannten Lösungen auf Basenokklusion zu prüfen. Bei zu hohen Resultaten muß man die Membranen bis zur Entfernung der Verunreinigungen der Elektrodialyse unterwerfen. Membranen geringer Durchlässigkeit sind zur Untersuchung eiweißhaltiger Lösungen ungeeignet. Untersucht wurden Basenmengen von 0,009—0,024 Millival. Die prozentuale Genauigkeit liegt nicht unter Stoddards Angaben. Für eine Reihe von Lösungen einwertiger Ionen (Tabelle im Original) erübrigt sich ein Korrekturfaktor. Für allgemeinere Verwendung empfiehlt es sich, vor Anwendung der Methode, an Lösungen ähnlicher Zusammensetzung etwa nötige Korrekturfaktoren experimentell zu ermitteln.

Zur volumetrischen Mikrobestimmung von Kalium als Kaliumhydrotartrat digeriert A. Bolliger[3]) Gewebe, Blut, Serum usw. nach seinem Verfahren[4]) mit Perchlorsäure, Salpetersäure und Wasserstoffperoxyd; schwer aufschließbares Material (z. B. Fettgewebe) wird jedoch erst mit Salpetersäure allein auf dem Wasserbad vorbehandelt, dann mit $HClO_4$ versetzt und 1 Stunde oder länger nahe dem Sieden gehalten, wobei wenig verdampfen soll. Nun wird die Perchlorsäure abgedampft; alle Perchlorate außer K- und NH_4-Perchlorat werden mit einer Mischung von n-Butylalkohol und Äthylacetat (1:1) (etwa 2 *ccm* je *mg* löslichen Perchlorats) extrahiert. NH_4ClO_4 wird durch Erhitzen zerstört. $KClO_4$ in genügender Menge warmen Wassers gelöst,

[1]) Mit Spritzenpipette nach A. Krogh und A. B. Keys, Journ. of Chem. Soc. (London) 1931, S. 2436; vergl. diese Ztschrft. **90**, 296 (1932). — [2]) Biochemical Journ. **19**, 270 (1925). — [3]) Austral. Journ. of exp. Biol. and med. Sci. **12**, 75 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 2561 (1934). — [4]) Austral. Journ. of exp. Biol. and med. Sci. **10**, 57 (1932); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 1530 (1934).

die Lösung mit mindestens 10fachem Volumen einer kaltgesättigten alkoholischen Weinsäurelösung versetzt und das saure K-Tartrat mit 0,01 n-Natronlauge in Gegenwart eines Mischindikators[1]) auf deutliches Grün titriert. Die ganze Analyse wird am besten in einem Zentrifugenrohr ($13 \times 1{,}2$ *cm* für 0,4 *g* feuchten Gewebes oder 1—2 *ccm* Flüssigkeit) ausgeführt. 1 Teil $NaClO_4$ auf 5 Teile $KClO_4$ und mäßige Sulfat- und Phosphatmengen stören nicht.

Die Phosphormikrobestimmung von R. H. A. Plimmer[2]), über die bereits berichtet worden ist, läßt sich auf alle Arten organisch gebundenen Phosphors anwenden. Zur Gesamtphosphorbestimmung setzt man 1 *ccm* konz. Schwefelsäure zu, oxydiert mit Salpetersäure und versetzt den Rückstand mit 20 *ccm* 10%iger NH_4NO_3-Lösung, dann mit 5—20 *ccm* Preglscher Fällungsflüssigkeit. Anorganisches Phosphat neben schwer durch Säure hydrolysierbaren Phosphorsäureestern (z. B. in Blutfiltraten) ist vor allem dann bestimmbar, wenn nach 15 Minuten filtriert worden ist oder wenn die Fällung über Nacht bei Zimmertemperatur stehen bleibt[3]). Setzt man 10 *ccm* $(NH_4)_2MoO_4$-Lösung zu, so kann die konz. Schwefelsäure wegfallen.

H. Griffon und M. Buisson[4]) wendeten die Ergebnisse ihrer kritischen Untersuchungen[5]) auf die Arsenbestimmung neben anderen Stoffen, insbesondere auf die Bestimmung des normalen Arsens im Harn, an. *Prinzip:* Aus der völlig mineralisierten Veraschungslösung der biologischen Substanz wird nach einem Verfahren, ähnlich dem von Marsh, Arsenwasserstoff entwickelt, in schwefelsaurer $KMnO_4$-Lösung aufgefangen und zu H_3AsO_4 oxydiert; diese Lösung wird der Bestimmung nach J. Cribier[6]) unterworfen; der Reaktionsstreifen wird mit einer Standardskala verglichen. *Reagenzien:* Jede neue Packung ist auf As-Gehalt zu prüfen. (Die Blindwertbestimmung hat optimal 0,002 *mg* As in der Summe der angewendeten Reagenzien zu ergeben.) 1. Salpetersäure für toxikologische Zwecke, As-frei, nach G. Bertrand. 2. Schwefelsäure für toxikologische Zwecke, As-frei, nach G. Bertrand. 3. $KMnO_4$ p. a., Lösungen von $1‰$ und 5%. 4. Fe- und As-freies Zink, in Nadeln oder gekörnt. 5. Wasserstoffperoxydlösung, konzentriert und 1%ig. 6. Reagenspapier, bereitet durch 10 Minuten langes Tränken von glattem Whatmanpapier in 10%iger $HgCl_2$-Lösung. Vom getrockneten Papier wird knapp vor Gebrauch ein 5 *mm* breiter und 12—15 *cm* langer Streifen abgeschnitten. 7. 10%ige KJ-Lösung, frisch bereitet.

A. Veraschung des Harns[7]): 200—300 *ccm* Harn (oder mehr)

---

[1]) 1,25 *g* Methylrot und 0,05 *g* Methylenblau in 100 *ccm* Alkohol. — [2]) Biochemical Journ. **27**, 1810 (1933); vergl. auch diese Ztschrft. **105**, 47 (1936). — [3]) Quantitativ nach R. H. A. Plimmer und H. J. Page, Biochemical Journ. **7**, 157 (1913). — [4]) Bull. soc. chim. de France [5] **1**, 815 (1934). — [5]) Bull. soc. chim. de France [4] **53**, 1548 (1933); vergl. diese Ztschrft. **101**, 118 (1935). — [6]) Dissertation, Paris 1921; Journ de Pharm. et de Chim. [7] **24**, 241 (1921); vergl. diese Ztschrft. **65**, 461 (1924). — [7]) Siehe A. Bérat, Journ. de Pharm. et de Chim. [8] **10**, 49 (1929); vergl. diese Ztschrft. **80**, 318 (1930).

werden unter Zusatz von 1 *ccm* (1) auf dem siedenden Wasserbad in einer 1 *l*-Porzellanhalbkugelschale unter zeitweisem vorsichtigen Schwenken abgedampft. Vor dem vollständigen Eindampfen nimmt man die Schale vom Wasserbad, pipettiert nach einigem Abkühlen, die Wände entlang, tropfenweise 10 *ccm* (1) zu und läßt bis zur völligen Lösung des Rückstandes auf dem Bade stehen. Die Flüssigkeit gießt man heiß in einen enghalsigen 250 *ccm*-Erlenmeyerkolben[1]). Die Schalenwände werden sehr vorsichtig in 3—4 Anteilen mit 15 *ccm* (1) abgespült, dann mit einigen *ccm* redestillierten Wassers. Nach jedem Säurezusatz erwärmt man, falls nötig, auf dem Wasserbad. Nach Vereinigung der Waschflüssigkeiten wird der Kolben bis zur Hälfte in ein Sandbad von 150° eingebettet, bis der Inhalt fast trocken ist. Nach Zusatz von 6—10 *ccm* (2) stellt man den Kolben ins Sandbad zurück. Die Zersetzung ist beendet, wenn die nitrosen Gase aus dem Kolben verschwunden sind und die Flüssigkeit bei weiterem Erhitzen deutlich farblos bleibt. Bei sehr stark konzentrierten Harnen sind einige *ccm* (1) in mehreren Anteilen zuzusetzen, bis sich die Flüssigkeit nicht mehr färbt. Man versetzt den Inhalt des vom Sandbad entfernten, erkalteten Kolbens mit etwa 50 *ccm* destilliertem Wasser, kocht auf freier Flamme bis zum halben Volumen ein und fügt ohne Unterbrechung des Kochens tropfenweise (3) (5%ig) zu, bis Violettfärbung bestehen bleibt, 20—30 Tropfen, wenn die Mineralisierung vollständig war. Nach dem Erkalten wird der $KMnO_4$-Überschuß mit einigen Tropfen (5) (1%ig) entfernt.

B. Arsenbestimmung. a) Das Arsen wird in einem Apparat isoliert (Zeichnung im Original), der 1. aus einem Gasentwickler besteht, einer Flasche (90—120 *ccm*) mit Schliffstopfen, in dessen oberer Auftreibung ein senkrechtes Rohr eingeschmolzen ist, das fast bis an den Flaschenboden reicht. Im erweiterten Rohroberende ist ein kurzer Scheidetrichter mittels durchbohrten Korks befestigt. Von der Auftreibung des Flaschenstopfens zweigt ein aufwärts gebogenes, kurzes Ableitungsrohr ab, worauf 2. ein doppeltes Absorptionsgefäß nach Cloëz sehr exakt aufgeschliffen ist.

Ausführung: 15 *g* (4) in kurzen Stückchen werden in dem Gasentwickler mit 10 *ccm* destilliertem Wasser und 2 Tropfen einer Lösung von 1 Teil $CuSO_4$ und 9 Teilen Wasser versetzt. Nach 10 Minuten wird dekantiert und das aktivierte Zink 2mal mit destilliertem Wasser abgespült. Dann wird die Flasche verschlossen und das Absorptionsgefäß aufgesetzt, mit etwa 3 *ccm* einer Mischung von 50 *ccm* (3) (5%) und 50 *ccm* Schwefelsäure (1:4) in jeder Kugel. Von der Endflüssigkeit (A) werden zuerst 10—15 *ccm* auf einmal in den Apparat eingelassen, den Rest setzt man tropfenweise zu. Nach Verlangsamung der Gasentwicklung bringt man in den Apparat 25 *ccm* Schwefelsäure (1:4). Nachdem die Gasentwicklung fast aufgehört hat, wiederholt man diesen Zusatz. Es empfiehlt sich, das Ableitungsrohr mit einem Streifchen (6) zu versehen. Die Einlaßgeschwindigkeit der sauren Flüssigkeiten wird nach dem Gasstrom im Absorptionsgefäß geregelt (maximal 2 Blasen/Sekunde). Dauer 7—8 Stdn.

[1]) Alle Glassachen aus böhmischem, besser aus Sibor-Glas.

b) *Endbestimmung:* Die Absorptionsflüssigkeit wird direkt in den modifizierten Apparat von Cribier-Léonardon[1]) übergespült, das Absorptionsgefäß sorgfältig mit 60 *ccm* 20%iger Schwefelsäure ausgespült, unter Zusatz einiger Tropfen (5) (konz.) zur Entfernung des Braunsteins. Man spült mit einigen *ccm* destillierten Wassers nach und zerstört den $KMnO_4$-Überschuß mit einigen Tropfen (5) (verdünnt), bezw. einen etwaigen H_2O_2-Überschuß mit (3). Man füllt zur 75 *ccm*-Marke auf. Dann setzt man 8 *g* aktiviertes Zink zu (1 Tropfen $CuSO_4$-Lösung genügt) und verschließt sofort. Das Ableitungsrohr enthält a) ein Papierröllchen zur Trocknung[2]), b) einen Streifen (6). Man stellt den Apparat auf 4—6 Stunden ins Dunkle, je nach der erwarteten As-Menge. Dann wird (6) entfernt, in (7) getaucht, bis der reaktionslose Anteil nach anfänglicher Rötung weiß geworden ist, mehrmals mit destilliertem Wasser gewaschen, getrocknet und mit der Standardskala verglichen.

Die Methode erlaubt, quantitativ 1. Arsen aus reiner Lösung zu extrahieren, 2. Arsen wiederzufinden, das dem Rückstand von verascht em Harn zugesetzt ist, 3. dem Harn vor der Veraschung zugesetztes Arsen wiederzufinden. (Tabellen im Original.) Bereich 0,001—0,1 *mg* As. Für Serienbestimmungen geeignet.

P. L. Kirk[3]) wendet seine Technik der Tropfenanalyse[4]) auf die Kjeldahlbestimmung des Gesamt- und Reststickstoffs im Blut

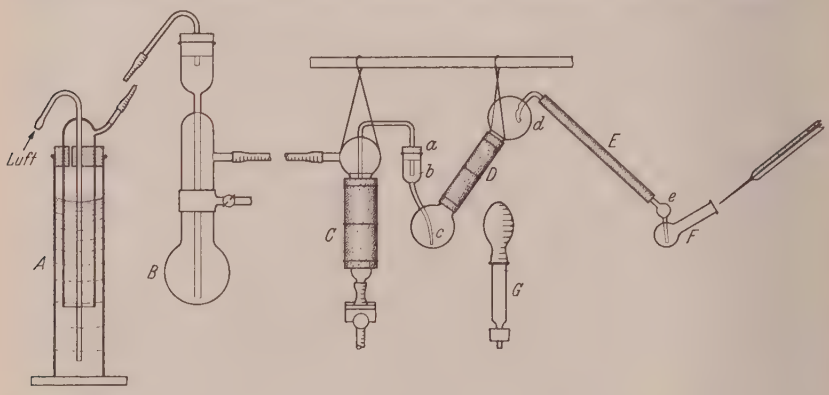


Abb. 49.

an, indem er die Erfahrungen von K. Linderstrøm-Lang und H. Holter[5]) und K. Schwarz[6]) mitbenutzt. Apparatur: Der *Destillationsapparat* (Abb. 49) besteht aus einem mit Preßluftbehälter ver-

[1]) J. Cribier, a. a. O.; M. Léonardon und M. Delépine, Bull. Sciences Pharmacol. **31**, 193 (1924). — [2]) Gewöhnliches Filtrierpapier 4×10 *cm*, in der Längsrichtung eng gerollt. — [3]) Mikrochemie **16**, 13 (1934). — [4]) Siehe P. L. Kirk, Mikrochemie **14**, 1 (1933); vergl. diese Ztschrft. **99**, 311 (1934). — [5]) Ztschrft. f. physiol. Chem. **220**, 9 (1933). — [6]) Mikrochemie **13**, 1 (1933); vergl. diese Ztschrft. **96**, 359 (1934).

bundenen Druckregler A (ähnlich dem zur C-H-Bestimmung nach Pregl), der mit konz. Schwefelsäure gefüllt ist, einem mittels gewöhnlichen Mikrobrenners geheizten Dampfentwickler B (50 *ccm*), einem Dampffänger C (10 *cm* lang, 1,5 *cm* Durchmesser) mit durch Schraubenquetschhahn verschließbarem Ablaßschlauch. Das in den kugeligen Oberteil eingeschmolzene Doppelwinkelableitungsrohr (4 *mm* Außendurchmesser) paßt in ein Gummistöpselchen a, befestigt im eingeschmolzenen Einfülltrichter b, der in die Siedekugel c des Destillierkolbens D mündet. Tropfenfänger d von D setzt sich in ein Ableitungsrohr von 4 *mm* Außendurchmesser fort, das nach einem Knick einen absteigenden Kühler E bildet. Knapp unterhalb einer kleinen Auftreibung e ist sein Ablauf in die Kugel (12 *mm* Durchmesser) der Vorlage F (40 *mm* lang, 10 *mm* Durchmesser) eingeschmolzen. Die geraden Stücke von C und D sind mit Asbestpapier bewickelt, E mit mehreren Schichten feuchten Filtrierpapiers.

Das *Zersetzungsröhrchen* wird durch sein weiteres Rohr mittels Capillarpipetten[1]) beschickt. Der Aufschluß wird durch das engere Rohr (4 *mm* äußerer Durchmesser) in b gespült. Das Zersetzungsröhrchen ist mit Drahtschlingen an einer Querstange aufgehängt. Die *Capillarpipette* für konz. Schwefelsäure soll zwei Kämmerchen, eines davon knapp oberhalb der Nullmarke, enthalten und etwa 0,1 *ccm* fassen. Capillarpipetten verschiedener Größe zur Probenahme. Eine von etwa 40 λ[2]) zum Einmessen der n-Säure in die Vorlage. Augentropfer G für Kjeldahllauge: 6—7 *mm*-Rohr, auf einem kleinen Laugenüberschuß[3]) roh kalibriert. Ein Gummistopfen an der Tropfspitze paßt in b. Ebensolcher Tropfer für Alkohol.

Zum Erhitzen von c und F: Für technisches Gas genügt ein Pregl-Dackelbrenner, für Naturgas (und technisches Gas) eignet sich ein ganz aus Pyrexglas geblasener Brenner. Die Düse läßt bei vollem Gasdruck eine Flamme von max. 10 *mm* Höhe austreten. Lufteintritt durch Löcher in den Füßen. Ein Kamin mit Seitenlöchern sitzt lose auf dem Brennerkopf, dessen Öffnung n hat 2—3 *mm* lichte Weite. *Glaszweigstück* für einige Brenner zur Digestion. Ein großer Mikrobrenner für den Dampfentwickler.

2—3 *Glaskasserolen* für Pipettenspülwasser (eine davon nur für Schwefelsäurepipette, eine zweite mit verdünnter H_2O_2-Lösung). *Pipettengestell* aus Porzellan oder Glas. 50 *ccm-Spritzfläschchen* mit Spitze aus 1 *mm*-Capillare und Gummiballon (10—20 *ccm*). *Bürette* (Abb. 50, S. 312) nach Kirk, a. a. O.

Reagenzien: 1. Schwefelsäure des Handels, chemisch rein, in einem kleinen Destillierapparat (ganz aus Glas) redestilliert. 2. Katalysator: 0,1%ige wäßrige Lösung von $CuSO_4$, chemisch rein. Für eiweißhaltiges und anderes, schwer zersetzliches Material kann man eine $HgSO_4$-Lösung ver-

[1]) P. L. Kirk, a. a. O. und P. L. Kirk und R. Craig, Journ. of laborat. a. clin. med. **18**, 81 (1932); vergl. diese Ztschrft. **99**, 311 (1934). — [2]) = Millionstel-Liter; Millionstel-Äquivalent = ε (Vorschlag von Kirk). — [3]) Über die zur Neutralisation (Phenolphthalein) der Zersetzungssäure nötige Menge hinaus.

gleichbarer Stärke oder Selen benutzen (bezw. ein Gemisch von Se-Oxychlorid mit Schwefelsäure). Die Menge des mit Pipette zugesetzten Katalysators soll die des fraglichen Stickstoffs nicht stark überschreiten. (Sollte der Katalysator stickstoffhaltig sein, so werden konstante Mengen davon verwendet.) 3. 50%ige oder gesättigte Natronlauge, am besten chemisch rein. Bei Verwendung von Hg als Katalysator wird $Na_2S_2O_3$ zugesetzt. 4. Etwa 0,05 n-Salzsäure [gegebenenfalls nur gegen (5) gestellt]. Es wird nur so viel Methylrotlösung zugesetzt, daß der Endpunkt eben erkannt wird. 5. Genau gestellte etwa 0,05 n-Natronlauge von möglichst geringem Carbonatgehalt. 6. 15%iger Alkohol (in Kölbchen). 7. „Superoxol" oder Perhydrol. 8. Reine Watte.

Ausführung. Veraschung: Aus einer sauber gewischten Capillarpipette wird Probelösung mit 3—20 γ N in das Zersetzungsrohr einge-

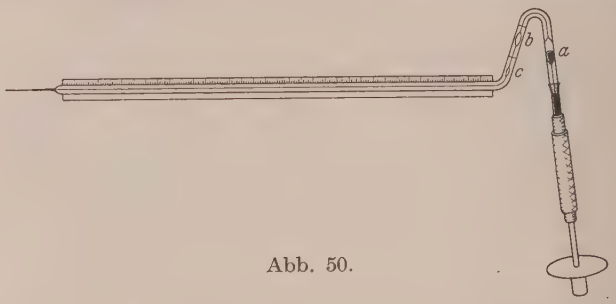


Abb. 50.

messen. Die Pipette wird mit einer Wasser- und einer (2)-Füllung nachgespült. Es folgt etwa 0,1 *ccm* (1) aus der Schwefelsäurepipette, ohne nachzuspülen. Man erhitzt sehr vorsichtig bis zum Entweichen des Wassers, dann 5 Minuten stärker. Bei Benzolderivaten, die in diesem Stadium nur verkohlen, läßt man etwas auskühlen und setzt vorsichtig 0,015 *ccm* (7), mit 2 Volumen Wasser verdünnt, zu. Nun wird langsam erhitzt, bis das Aufbrausen aufhört, dann stärker, etwa 2 Minuten über die Klärung hinaus. Gesamtdauer meist 10 Minuten. *Destillation:* Ein neuer oder lange unbenutzter Destillierapparat ist vor der Destillation mittels B auszudämpfen. Vor Beschickung von c wird A mit Luft gefüllt, bis der Luftüberschuß hervorperlt. Alle Brenner werden abseits entzündet. Eine abgewischte Pipette voll gestellter Säure samt zwei Wassernachspülungen wird in F eingemessen. Der Aufschluß wird durch b eingefüllt und mit einigen Wassertropfen nachgespült. Der Lösungsrest im engen Rohr des Zersetzungskolbens wird durch Fingerdruck auf das weitere Rohr und Abstreifen an b ausgeleert. Das Zersetzungskölbchen wird aufgerichtet, mit etwas Wasser aus der Spritzflasche versetzt, umgewirbelt und, wie vorher, in den Trichter entleert, was 4—5mal wiederholt wird. Aus dem zweiten Tropfer gibt man in b 5—6 Tröpfchen Alkohol, spritzt etwas Wasser nach und drückt es mit dem Finger durchs Trichterrohr. Der Schraubenquetschhahn zwischen A und B wird so weit geöffnet, daß je 2 Sekunden 3 Blasen im Wasser von B aufsteigen. Nun gibt man die

nötige Menge (3) in den Fülltrichter und drückt nach. Die Kugel von c soll nicht mehr als halb voll sein. b wird mit dem Gummistopfen verschlossen. Sollte der Luftstrom nicht sofort durch c perlen, so wird c zuerst geschüttelt. Das Filtrierpapier um das Kühlrohr wird gründlich befeuchtet (Spritzfläschchen) und der Brenner unter c gestellt. Zuerst wird 2—3 Minuten eben unterhalb des Siedens erhitzt. Der kondensierende Alkohol spült Wassertröpfchen herab, die sonst NH_3-Spuren zurückhalten könnten. Man läßt nun kräftig sieden und spült E gründlich aus. Das Destillat soll nur die Kugel der Vorlage füllen (= 0,2—0,3 *ccm*). Jetzt entfernt man die Flamme unter c und füllt die Bürette mit (5). Man öffnet a und setzt G ein. Nun titriert man das Destillat in F, indem man durch mehrmaliges Drücken der Gummiblase von G rührt. Knapp vor Erreichen des Endpunktes (Kanariengelb) wird der Inhalt von F (Glasbrenner!) gekocht, unter dauerndem Rühren wie oben. Sofort nach dem Kochen wird die heiße Lösung fertig titriert. Blindwert mit destilliertem Wasser: Höchstens 0,0005 *ccm* 0,05 n-Lösung.

Nun wird die Bürette entfernt, die Vorlage geleert und 2mal mit Wasser nachgespült. Der Luftstrom wird abgeschaltet, c wieder an C angeschlossen und B erhitzt. Durch Wegstellen des Brenners und gleichzeitiges Spritzen von Wasser in F entleert und wäscht man den ganzen Apparat. Nach einmaliger Wiederholung zieht man die Waschflüssigkeit von C ab, der Apparat ist für die nächste Bestimmung bereit. Absolute N-Mengen 3,88—15,52 γ. Für Blutfiltrate[1]) ist Perhydrol nicht unbedingt nötig. Die kleinsten Analysenproben entsprechen einem Rest-N in 0,01 *ccm* Vollblut. Um das Wasser des Blutfiltrats stoßfrei zu entfernen, wird der Brenner zuerst nahe an eine Seite von c gestellt und sehr vorsichtig in dem Maße vorgerückt, als das Wasser verdampft. Schließlich erhitzt man mit voller Flamme des Glasbrenners. Selbst so dauert eine Analyse nur insgesamt 45 Minuten. Mittlerer Fehler 1%, Höchstfehler etwa 3%.

Eine kritische Bearbeitung der Mikro-Brombestimmungsmethode in Blut (und Organen) von W. Roman und L. Pincussen[2]) durch A. Salvatori[3]) bestätigt die negativen Ergebnisse, die mit diesem Verfahren von anderer Seite gefunden worden sind[4]).

Die Methode zur Brombestimmung im Blute von F. Hartner[5]) enthält vor allem eine Verbesserung der Veraschungsvorschrift, im wesentlichen nach dem Prinzip von A. v. Korányi[6]), aber in anderer Reihenfolge — und ein Aufschlußverfahren für das gewonnene Halogensilber: darauf folgt die Mikrobestimmung von Brom neben großem Cl-Überschuß von F. Hartner[7]).

1. *Aufschluß:* Eine abgemessene Menge frischen[8]) oder Citratblutes

[1]) Nach O. Folin und H. Wu, Journ. of Biol. Chem. **38**, 90 (1919); vergl. diese Ztschrft. **63**, 318 (1923). — [2]) Biochem. Ztschrft. **207**, 416 (1929). — [3]) Atti R. Accad. dei Lincei [6] **18**, 324 (1933). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **99**, 230 (1934). — [5]) Mikrochemie **15**, 195 (1934). — [6]) Ztschrft. f. klin. Med. **33**, 1 (1897); zitiert nach St. Rusznyák und D. Kellner. Biochem. Ztschrft. **123**, 350 (1922). — [7]) Vergl. diese Ztschrft. **105**, 48 (1936). — [8]) Oder etwa 10 *ccm* geronnenes, noch leicht entleerbares Blut, gewogen und nach $AgNO_3$-Zusatz mittels Glasstabs zerkleinert.

(etwa 10 *ccm*) wird in einem hohen 250 *ccm*-Becherglas mit 3—4 *ccm* 10%iger $AgNO_3$-Lösung versetzt und kräftig durchgeschüttelt. Das schokoladenbraune Gemisch wird unter Umrühren mit 8—10 *ccm* rauchender Salpetersäure in Anteilen von 2—3 *ccm* versetzt und unter gelegentlichem Umrühren etwa 15 Minuten ruhig stehen gelassen. Dann erwärmt man unter dauerndem Rühren auf ganz kleiner Flamme. Sobald das Schäumen (gegebenenfalls etwas rauchende Salpetersäure zusetzen) fast ganz aufgehört hat, setzt man anteilweise in kurzen Abständen 10—15 *ccm* rauchende Salpetersäure zu und erhitzt unter öfterem Umrühren, bis eine ziemlich dickflüssige, gelbe Lösung entsteht. Man läßt etwas abkühlen, setzt 15—20 *ccm* einer Mischung von gleichen Raumteilen Wasser und konz. Schwefelsäure zu und oxydiert in der Kälte tropfenweise mit kalt gesättigter Permanganatlösung weiter (Vorsicht!). Nach Aufhören der CO_2-Entwicklung und langsamem Verschwinden des Braunsteins (beim Umrühren) erhitzt man unter dauerndem $KMnO_4$-Zusatz allmählich fast bis zum Sieden, dann so lange, bis der Braunstein auch in der Hitze langsam verschwindet. Das Ende der Oxydation wird durch Zusatz von 1 *ccm* 0,1 n-$KMnO_4$-Lösung festgestellt: Diese wird dann auch in der Hitze nur mehr langsam aufgenommen und die Flüssigkeit über dem Halogensilber ist fast farblos geworden. Größere Braunsteinteilchen werden durch einige *ccm* rauchender Salpetersäure (oder 0,1 n-Oxalsäurelösung) in der Hitze und einige Minuten langes kräftiges Rühren entfernt. Dann verdünnt man mit Wasser auf 80—100 *ccm* und saugt das Halogensilber heiß in ein Filterröhrchen 12 G3 (Schott & Gen.). Bei Gegenwart schleimiger Flöckchen ist nur ganz schwach zu saugen. Das Halogensilber wird auf dem Filter einigemale mit Wasser gewaschen, dieses allmählich durch Aceton verdrängt. Schließlich läßt man den Niederschlag, ohne zu saugen, mit Aceton stehen, verdrängt dieses durch Wasser und saugt oberflächlich trocken[1]).

2. *Aufschluß des Halogensilbers:* Das Filterröhrchen wird mittels doppelt durchbohrten Gummistopfens auf einem 100 *ccm*-Erlenmeyerkolben befestigt, der 10—15 *g* $Na_2SO_4 . 10\,H_2O$ enthält. Mit einer Zinkgranalie (womöglich mit Zipfel zum Anfassen) drückt man den Niederschlag etwas zusammen, dann läßt man das Zink, mit etwa 1 *ccm* Wasser bedeckt, etwa 10 Minuten darauf liegen. Am Aussehen des Silberhalogenids erkennt man dessen vollständige Reduktion. Nun saugt man das Zinkhalogenid 3mal mit je 1 *ccm* Wasser (Pipette) in den Erlenmeyerkolben, indem man am Ende des Pumpenschlauchs ein Glasrohr befestigt und es nur lose auf die zweite Stopfenbohrung aufsetzt. So wird ein Verspritzen an die Innenwände des Kolbens vermieden. Das Silber wird mit spitzem Glasstab zerdrückt, einmal mit etwas Wasser (mit 1 Tropfen verdünnter Schwefelsäure angesäuert) gewaschen, dann mehrmals mit ganz wenig Wasser wie oben. Nun läßt man das Filterröhrchen, mit etwa 0,005 n-Na_2S-Lösung[2]) vollgefüllt, etwa 5 Minuten stehen, saugt

[1]) Filtrat, in dem ein explosiver Niederschlag entsteht, bald wegschütten! (Siehe im Original). — [2]) 30 *mg* $Na_2S . 9\,H_2O$, täglich frisch in 50 *ccm* Wasser gelöst.

langsam in den Kolben und wäscht mehrmals mit etwas Wasser nach. Es empfiehlt sich, die Behandlung vom Zerdrücken mit dem Glasstab an einmal zu wiederholen. Endvolumen höchstens 25 *ccm*. Man entfernt das Filterröhrchen, spült die Kolbenwände mit einigen Tropfen Wasser ab, setzt 3,5 *ccm* 20%ige Schwefelsäure, 2,5 *ccm* 25%ige Phosphorsäure (D 1,15) und 1,7—2 *ccm* 0,5%ige $MnSO_4$-Lösung (= 0,74% $MnSO_4 . 4 H_2O$) zu, dann tropfenweise, unter Umschwenken, 0,1 n-$KMnO_4$-Lösung bis zur eben bleibenden Rotfärbung. Nun führt man einen Schlauch bis dicht an den Flüssigkeitsspiegel und saugt etwa 1 Minute lang lebhaft Luft durch den Kolben. In der Endflüssigkeit wird das Brom nach F. Hartner (a. a. O.) bestimmt. Parallelbestimmungen, ausgehend von 10 *ccm* Blut, stimmen auf etwa 0,1 *mg*-% überein.

Nach I. Bellucci und L. Baldanzi[1]) läßt sich die Methode von I. Bellucci[2]) auf Jod- und Brombestimmungen in Aschenlösungen von Blut und tierischen Geweben (Hypophyse, Schilddrüse) anwenden.

F. Hartner[3]) bestimmt kleinste Rhodanmengen in biologischen Flüssigkeiten nach Enteiweißung mit $Cd(OH)_2$ [zugleich Entfernung von Purinderivaten, Glutathion usw.[4])]; er fällt das Rhodan in salpetersaurer Lösung mit $AgNO_3$, verwandelt die Fällung in AgBr und bestimmt im Filtrat davon das Rhodan nach F. P. Treadwell und C. Mayr[5]).

Erfordernisse: 1. 5%ige $CdSO_4$-Lösung: 5,0 *g* $CdSO_4 . 8/3 H_2O$, in 100 *ccm* Wasser gelöst. 2. n-Natronlauge. 3. Physiologische Kochsalzlösung. 4. Nitritfreie 25%ige Salpetersäure: Käufliche 25%ige Salpetersäure wird mit 0,5% reinstem Harnstoff versetzt und einige Minuten gekocht. 5. 0,5 n-$AgNO_3$-Lösung: 1,7 *g* $AgNO_3$ + 19 *ccm* Wasser. 6. Etwa 0,0005 n-$AgNO_3$-Lösung (0,1 *ccm* der zur Fällung benutzten $AgNO_3$-Lösung + 100 *ccm* Wasser). 7. 10%ige NaBr-Lösung 8. 0,0001 m-$KBrO_3$-Lösung: 0,5 *ccm* einer 0,05 m-$KBrO_3$-Lösung (0,835 *g* $KBrO_3$ in 100 *ccm*) wird mit Wasser auf 250 *ccm* aufgefüllt. Der Titer muß nicht genau bekannt sein. Die Lösung ist haltbar. 9. 2 n-Salzsäure. 10. 1%ige Stärke-NaCl-Lösung aus „amylum solub. sicc. nach Zulkowsky, Merck". 11. Gesättigte Lösung von Na_2HPO_4, 12 H_2O. 12. 0,001 bis 0,00067 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung.

Ausführung: a) Exakte Methode: In einem 50 *ccm*-Bechergläschen[6]) versetzt man 1—2 *ccm* Serum, Plasma oder Liquor[7]) nacheinander mit

---

[1]) Gazz. chim. ital. **64**, 696 (1934). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **105**, 52 (1936). — [3]) Mikrochemie **16**, 141 (1935). — [4]) H. C. Hagedorn und B. N. Jensen, Biochem. Ztschrft. **135**, 58 (1923); vergl. diese Ztschrft. **68**, 318 (1926); A. Fujita und D. Iwatake, Biochem. Ztschrft. **242**, 42 (1931); vergl. diese Ztschrft. **102**, 461 (1935). — [5]) Vergl. diese Ztschrft. **56**, 55 (1917). — [6]) Möglichst nach jeder Benutzung mit starkem Ammoniak, dann mit konz. Salpetersäure zu reinigen und gründlich mit destilliertem Wasser nachzuspülen. — [7]) Von stark hämolytischem Serum oder Plasma 1 *ccm*. Bei eiweißarmen Flüssigkeiten kann man verdünntere Cd-Lösung verwenden, für 2 *ccm* Liquor z. B. 5 *ccm* einer 1%igen Lösung von $CdCl_2 . H_2O$, 1 *ccm* 0,1 n-Natronlauge, keine NaCl-Lösung.

5 *ccm* der Lösung (1), 1,25 *ccm* (2) und 2 *ccm* (3). Nach jedem Zusatz schwenkt man gut um. Dann erhitzt man auf kleiner Flamme unter stetem Umschwenken zum Sieden. Nach Koagulation läßt man noch $^1/_4$ Minute gelinde sieden und spült die Gefäßwände mit 1—2 *ccm* kalten destillierten Wassers ab. Nach völligem Erkalten wird durch ein Filter (Schleicher & Schüll, Nr. 595, 7 *cm*) in ein 50 *ccm*-Becherglas filtriert und 4mal mit je 1—2 *ccm* Wasser nachgewaschen. Das Filtrat wird mit etwa 3 *ccm* (4) versetzt und unter kräftigem Rühren tropfenweise mit 1,5—1,6 *ccm* (5) gefällt. Nun rührt man etwa 1 Minute lang, bis sich die überstehende Flüssigkeit fast ganz klärt, und stellt das Glas auf etwa $^1/_1$ Stunde ins Dunkle. Nun dekantiert man das Überstehende vorsichtig durch ein 5,5 *ccm*-Filter und wäscht den Niederschlag einmal mit Wasser, bis zum völligen Verschwinden der sauren Reaktion mit (6), dann 2mal mit Wasser. Der Niederschlag soll möglichst vollständig im Becherglas bleiben und nach dem Auswaschen in einem Häufchen am Bodenrande liegen. Man läßt vorsichtig 0,8 *ccm* (7) die Wand des ganz schräg gehaltenen Becherglases hinablaufen; das Glas bleibt dann noch einige Minuten schräg im Dunkeln stehen. Dann wird die Fällung mittels feinen Glasstäbchens gut mit (7) verrührt und wieder auf etwa 10 Minuten ins Dunkle gestellt. [Unterdessen wird der Fällungsrest auf dem Filter durch Auftropfen von Wasser in der Spitze gesammelt, der Flüssigkeitsrest im Rohr abgeschüttelt, Trichter samt Filter auf ein trockenes Reagensglas (etwa 20 × 90 *mm*) gesetzt und das Filter rundum mit 0,25 *ccm* (7) benetzt.] Nach 10 Minuten (s. o.) filtriert man die Flüssigkeit aus dem Becherglas in das Reagensglas und wäscht Becherglas und Filter restlos, 3mal mit 0,7 *ccm* (7), einmal mit Wasser nach. Das Filtrat wird mit 1,00 *ccm* (8) versetzt. Nun setzt man auf das Reagensglas mittels guten Gummistopfens einen kurzen Scheidetrichter, sodaß dessen spitz ausgezogener Abfluß etwa 3 *ccm* über dem Flüssigkeitsspiegel endet. Nach Evakuieren des Reagensglases vom Einguß des Scheidetrichters aus läßt man 2,5 *ccm* (9) luftfrei vorsichtig einfließen und schüttelt um. Nach 10 Minuten gibt man durch den Scheidetrichter 1,5 *ccm* (11) und einige *mg* feingepulvertes Jodkalium zu, schüttelt gut um, entfernt den Scheidetrichter, setzt 1 Tropfen (10) zu und titriert mit (12) auf Farblos gegen weißen Hintergrund (auffallendes Licht). *Berechnung:* 1 CNS′ = 6 Br = 6 J . 1 *ccm* 0,001 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung = 9,67 γ CNS′ = 16,17 γ KCNS. 0,1 *ccm* 0,001 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung entspricht fast genau 0,1 *mg*-% CNS′. *Bestimmungsgrenze:* 0,5 γ CNS′. Dauer bei zwei Proben nebeneinander rund 4 Stunden.

b) Abgekürzte Methode: Die über dem Halogensilber stehende Flüssigkeit und die Waschflüssigkeiten werden bloß abgegossen. Nach der Umsetzung des Halogensilbers mit (7) wird filtriert[1]). Vor der Titration gibt man zu der mit 1,0 *ccm* (8) versetzten Lösung im Titrationsgefäß ohne Unterdruck 2 *ccm* 2 n-Salzsäure, läßt das Gefäß 8—10 Minuten, mit

[1]) Die Filter werden vor Gebrauch 8—10mal mit destilliertem Wasser gewaschen; es empfiehlt sich, auch bei b die Filter mit je 0,25 *ccm* (7) zu benetzen.

gut passendem Gummistopfen verschlossen, stehen; nach Zusatz von (11), KJ und (10) wird titriert. Vergleichsanalysen zwischen a und b zeigten nie Differenzen über 0,01 *mg*-%. Glutathion stört nicht.

Eine vierte Anwendung der Kirkschen quantitativen Tropfenanalyse[1]) bildet die Bestimmung von Harnstoff und Ammoniak nach G. E. Gibbs und P. L. Kirk[2]), die auf der Methode von E. J. Conway und A. Byrne[3]) beruht. *Reagenzien: a) Zur Harnstoffbestimmung:* 1a) Gestellte, etwa 0,05 n-Salzsäure mit Methylrotzusatz. 2a) Gestellte, etwa 0,05 n-Natronlauge. 3a) Gesättigte Na_2CO_3-Lösung. 4a) Ureasepräparat, täglich frisch bereitet: 1 *g* Permutit nach Folin wird mit 30 *ccm* mit 2 Tropfen Eisessig angesäuertem Wasser gewaschen, 4—5mal mit destilliertem Wasser ausgespült, dann mit 0,5 *g* Sojabohnenmehl verrührt. Dieser Brei wird mit 30 *ccm* 30%igem Alkohol versetzt, 10 Minuten gerührt oder geschüttelt, bis zur fast völligen Klärung des Überstehenden zentrifugiert und mit 1 *ccm* Pufferlösung (9,6 *g* NaH_2PO_4 und 17,9 *g* Na_2HPO_4 in 100 *ccm* Wasser) versetzt. *b) Zur NH_3-Bestimmung:* Dieselben Reagenzien, ausgenommen 4a). *c) Zur Blutenteiweißung* nach O. Folin und H. Wu (a. a. O.): 1c) 10%ige Na_2WO_4-Lösung. 2c) 0,66 n-Schwefelsäure.

Apparatur: Zur Diffusionsmethode (A) wird eine Diffusionskammer verwendet (Skizze im Original): Ein Glasrohr von etwa 32 *mm* Außendurchmesser wird zuerst in Form eines Probierglasbodens zugeschmolzen; diesen zieht man einwärts und bläst mit feiner Flamme eine napfförmige Vertiefung in die Mitte des Einzugskegels. Nachher wird das Rohr quer durchschnitten, der Schnitt eben geschliffen und mit einem Glasplättchen bedeckt. Titrierbehelfe und Pipetten wie bei P. L. Kirk[4]). *Zur Enteiweißung:* Capillarzentrifugenrohr von 0,2—2,0 *ccm* Volumen (etwa das 10fache des zu enteiweißenden Blutes). Das Rohr ist aus einem 2 *mm*-Capillarrohr hergestellt; unterhalb einer kurzen Auftreibung ist es spitz ausgezogen. Nach Einlassen des Kalibrierungswassers (-Quecksilbers) wird die Marke oberhalb der Auftreibung angebracht. *Zur Destillationsmethode (B):* Nach P. L. Kirk (a. a. O.).

Ausführung: A. Harnstoff: Die peinlichst säure- oder basenfreien Kammern sollen immerhin so fett sein, daß sich Tropfen nicht freiwillig ausbreiten. Sonst wären sie mit einer Spur Vaselin nachzubehandeln. Die Kammern werden gründlich mit heißem fließenden Wasser gewaschen und mit destilliertem Wasser gespült. Der Mittelnapf ist besonders gründlich zu reinigen, am besten durch gesonderte Waschungen mittels Spritzflasche und jedesmaliges Absaugen. Dann wird scharf getrocknet. Der Schliff wird entweder mit gutem Hahnfett oder mit einer Mischung von Vaselin und Paraffin (3:1) geschmiert. 1 Tropfen (etwa 100 λ) (3a) kommt in die Außenkammer. Um Verspritzen zu vermeiden, läßt man die Pipette nicht ganz auslaufen. Ein sorgfältig abgemessener Tropfen (1a) (25—50 λ) wird mittels Capillarpipette, die, wie üblich, nachgespült

[1]) a. a. O. — [2]) Mikrochemie **16**, 25 (1934). — [3]) Biochemical Journ. **27**, 419, 430 (1933); vergl. diese Ztschrft. **101**, 237, 238 (1935). — [4]) Mikrochemie **14**, 1 (1933); vergl. diese Ztschrft. **99**, 311 (1934).

wird, in den Mittelnapf gebracht. Die harnstoffhaltige Probe wird in die Außenkammer, gegenüber dem Sodatropfen, eingemessen. Zur Harnstoffbestimmung werden etwa 50 λ (4a) neben den Probetropfen gesetzt, ohne beide zu vermischen. Dann erwärmt man die Kammer im Brutschrank auf 35—50° (meist 37° C) und dichtet die Glasplatte auf. Urease und Probe werden durch Beklopfen der Kammer gemischt und 1 Stunde bebrütet. Schließlich mischt man das Reaktionsgemenge unter Neigen, Klopfen und Kreisen mit (3a) und läßt es 2 Stunden im Brutschrank.

Ammoniak wird ebenso bestimmt, nur fällt die Ureasedigestion weg. In beiden Fällen wird der Säureüberschuß in der Kammer auf dem Titriertischchen, unter Rühren mit dem Magneto-Rührer, auf Kanariengelb gegen weißen Hintergrund titriert. Blindwert mit Wasser. Blindwert —Bestimmung = NH_3.

B. Die Ureasedigestion wird im Kjeldahlkolben ausgeführt (Reagenzien wie bei A). Vor Schließen des Kolbens läßt man in dessen Hals 1 Tropfen verdünnter Schwefelsäure hängen. Das Reaktionsgemisch wird in c gebracht, mit (3a) alkalisch gemacht und genau nach P. L. Kirk (a. a. O.) destilliert. Bei NH_3-Bestimmungen wird die Probe direkt in c gebracht, nachgespült, mit (3a) alkalisch gemacht und w. o., nach Zusatz einiger Tropfen Alkohol, destilliert.

C. Enteiweißung des Blutes nach Folin-Wu (modifiziert): Das Blut wird unter Nachspülen in das Capillarzentrifugenrohr eingemessen und mit Wasser bis zu etwa 6fachem Volumen des ursprünglichen Blutes aufgefüllt. Man setzt 1 Volumen (1c) zu und mischt mit dem Magnetrührer, bis auch 1 Volumen (2c) aus der Pipette zugesetzt worden ist. Durch Aufklopfenlassen des Rührers an die Rohrwände wird eine Wirbelbewegung erzeugt. Dann schleudert man in einer Handzentrifuge, bringt den Rohrinhalt mit Wasser auf Volumen, rührt kräftig mit dem Magnetrührer und zentrifugiert gründlich. Soll das Überstehende eine Zeit lang aufbewahrt werden, so ist es vorher vom Niederschlag abzuhebern, wenn nicht, wird es direkt zur Analyse abpipettiert. *Bereich:* 1,55—8,27 γ Harnstoff-N. *Fehler:* $\pm 1\%$, max. etwa 3%.

Methode A ist (bei reinen Harnstofflösungen) die verläßlichere. Nach dieser Methode ist die Analyse von Vollblut bequemer als die von Blutfiltraten; nach den Verfassern ist sie die einzige, die eine Harnstoffbestimmung im Vollblut erlaubt. Auch Harnstoffbestimmungen im Harn sind nach A befriedigend, aber die starke Verdünnung der Probe ist ein Nachteil. *Zur NH_3-Bestimmung im Harn* sind beide Methoden gleich brauchbar, aber A ist einfacher. A bietet gegenüber der Methode von K. Linderstrøm-Lang und H. Holter[1]) und der Methode von Conway und Byrne (a. a. O.) eine Reihe von Vorteilen (s. Original).

K. Šilink[2]) gibt drei neue Farbreaktionen auf Cholesterin an: 1. Eine heiße Lösung von Cholesterin in Eisessig mit einigen Tropfen

[1]) Ztschrft. f. physiol. Chem. **220**, 5 (1933). — [2]) Beiträge zur Biochemie und Physiologie des Cholesterins usw., I. Mitteilung, Mikrochemie **16**, 45 (1934).

konz. Schwefelsäure gibt rotviolette Färbung. 2. Fünf Teile einer Lösung von Cholesterin in Eisessig geben mit einem Teil $SnCl_4$-Lösung eine violette, nach Erhitzen gelbe Färbung. 3. Eine Lösung von Cholesterin in $CHCl_3$ gibt mit $SnCl_4$ nach Erhitzen Gelb- bis Orangefärbung.

Durch systematische Untersuchung der Liebermann-Burchardschen Reaktion (Einzelheiten im Original) fand Šilink, daß die Reaktion in zwei Stufen verläuft: 1. Die Entwicklung der Grünfärbung beginnt langsam, mit allmählich wachsender Geschwindigkeit, die vor Erreichung des Maximums wieder abnimmt. 2. Nach dem Maximum verblaßt die Grünfärbung, anfangs langsam, aber mit rasch zunehmender Geschwindigkeit. Schließlich verlangsamt sich das Verblassen immer mehr, bis der Ton nach einigen Stunden in Gelb umschlägt. Von den hierbei auftretenden Verzögerungen, bezw. Beschleunigungen, sei erwähnt, daß Stufe 1 durch Zusatz kleiner Wasser- oder Alkoholmengen zum Reaktionsgemisch verzögert wird, also häufig auch bei Bloor-Extrakten[1]). Stufe 1 wird durch H_2SO_4-Zusatz beschleunigt. Beide Stufen werden durch Temperaturerhöhung beschleunigt[2]). *Nutzanwendungen für die Colorimetrie:* Bloor-Extrakte sind vor der $CHCl_3$-Extraktion vollständig und sorgfältig einzutrocknen. Man lese im Colorimeter nach 15 Minuten bei künstlichem Licht mit Rotfilter, mehrmals in Zwischenräumen von 3—5 Minuten ab. Tritt das Maximum nicht binnen 25 Minuten ein, so ist bis zum Verblassen der Färbung abzulesen. Die richtige Konzentration wird nach einer Kurve berechnet, die das Verblassen einer Standardlösung bei gegebener Temperatur abbildet. Die Farbintensität dieser Kurve wird in Prozenten der Maximalfärbung der Standardlösung ausgedrückt. Bei hohen Temperaturen ist das Maximum besonders genau zu bestimmen, da das Abblassen rasch erfolgt. *Beispiel:* Maximum des Standards (17° C) nach 25 Minuten. Nach 60 Minuten ist die Intensität 77% des Maximums. Liegt das Maximum der Probe bei 60 Minuten, so ist ihr wahrer Colorimeterwert 77% des abgelesenen.

Zur vereinfachten Mikrobestimmung des Cholesterins von J. Kamlet[3]) wird Vollblut, Serum oder Plasma an der Luft auf Filtrierpapier getrocknet und bei Zimmertemperatur wenigstens 2 Stunden lang im Reagensglas mit $CHCl_3$ extrahiert; der Extrakt wird auf Grund der Liebermann-Burchardschen Reaktion gegen eine Standard-Cholesterinlösung colorimetriert. So werden reinere Farbtöne erhalten.

Die Mikrobestimmung freier und gebundener Pentosen von S. Andrews und J. A. Milroy[4]) besteht in einer Überführung dieser Stoffe in Furfurol beim mehrstündigen Erhitzen[5]) mit Essigsäure in evakuierten, zugeschmolzenen Röhren, worauf das Furfurol direkt

[1]) Siehe W. R. Bloor, Journ. of Biol. Chem. **24**, 227 (1916); **29**, 437 (1917); vergl. auch diese Ztschrft. **101**, 78 (1935). — [2]) Vor allem Stufe 2. — Siehe auch H. Griffon, Compt. rend. soc. de biologie **107**, 943 (1931). — [3]) Journ. of laborat. a. clin. med. **19**, 883 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 2425 (1934). — [4]) Biochemical Journ. **27**, 1421 (1933). — [5]) Im Original: „Destillation".

mit Anilinacetat colorimetriert wird[1]). *Ausführung:* Die wäßrigen Lösungen von Pentosen, Purinnucleotiden und ihren Derivaten[2]) werden gewöhnlich in einer solchen Konzentration bereitet, daß 1 *ccm* jeder Lösung eine theoretische Ausbeute von 0,1 *mg* Furfurol gibt. 50 *ccm* der Lösung werden in einem 100 *ccm*-Meßkolben mit Eisessig zur Marke aufgefüllt. Die theoretische Furfurolausbeute mit dieser Säure ist also 0,05 *mg*-%. 3—4 *ccm* des Gemisches werden mittels Capillarpipette in Glasröhren von 1 *cm* Durchmesser und 16—18 *cm* Länge gebracht, deren geschlossene Enden zu Kügelchen aufgeblasen sind. Die Röhren werden ausgezogen, evakuiert und zugeschmolzen, mit Asbestpapier bewickelt in Eisen- oder Bleirohre gesteckt und in einem elektrischen Ofen 3—4 Stunden auf 170° erhitzt. Nach Erkalten werden sie wie Bombenröhren geöffnet. Man colorimetriert wie gewöhnlich, wobei man, von der Stammlösung von Youngburg und Pucher (a. a. O.)[3]) ausgehend, folgende *Vergleichslösungen* frisch bereitet: 1. 0,70, 2. 0,80, 3. 0,90 *ccm* Stammlösung, dazu je 0.5 *ccm* Anilin, 4,0 *ccm* Eisessig, destilliertes Wasser auf 10 *ccm*.

Reaktionsgemisch: 1 *ccm* Lösung aus dem Rohr, 0,5 *ccm* Anilin, 3,5 *ccm* Eisessig, destilliertes Wasser auf 10 *ccm*. Nachdem man Reaktionsgemisch und Vergleichsreihe 15 Minuten im Dunkeln stehen gelassen hat, colorimetriert man das Probegemisch gegen die farbähnlichste Vergleichslösung. Bei Reaktionsgemischen von stark schwankenden Furfurolkonzentrationen wird die Endbestimmung von Youngburg und Pucher (a. a. O., S. 745) vollständig angewendet. Man benutzt geeichte, in 0,01 *ccm* geteilte 1 *ccm*-Pipetten.

Die Furfurolausbeuten aus Muskelnucleotiden sind sehr viel höher als die von anderen Verfassern mittels Dampfdestillationsmethode aus salzsaurem Reaktionsgemisch erhaltenen. Die Methode läßt nur vergleichende Schätzungen zu, da auch Hexosen und Saccharose (in viel konzentrierterer Lösung) „Furfurolausbeuten" ergeben.

P. Haas.

(Der Bericht wird fortgesetzt.)

---

[1]) Siehe R. Gans, W. E. Stone und B. Tollens, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **21**, 2148 (1888). G. E. Youngburg und G. W. Pucher, Journ. of Biol. Chem. **61**, 741 (1924). H. Steudel und R. Wohinz, Ztschrft. f. physiol. Chem. **200**, 82 (1931). Weiteres Schrifttum im Original. — [2]) Das Pyrimidin-Nucleotid Cytidylsäure gab nach 5 Stunden bei 170° eine Höchstausbeute an Furfurol. — [3]) Mit toluolgesättigtem Wasser bereitet und im Eiskasten aufbewahrt (5 *mg* Furfurol/*ccm*).

Ein neuer Weg zur Ermittlung der Angriffslust (Aggressivität) von Wässern.

Von

Dr. phil. habil. **R. Strohecker.**

Mitteilung aus dem Universitätsinstitut für Nahrungsmittelchemie in Frankfurt a. M.

[Eingegangen am 26. Oktober 1936.]

In einem Vortrag[1]), den ich auf einer Versammlung des Vereins Deutscher Lebensmittelchemiker in München gehalten habe über Arbeiten, die ich gemeinsam mit K. Schilling und E. Budenbender ausführte, habe ich gezeigt, daß der Bestimmung der freien Kohlensäure nach Tillmans gewisse Mängel anhaften, die vor allem daher rühren, daß Bicarbonatlösungen im Äquivalenzpunkt nicht durchweg eine p_H-Stufe von 7,8, wie früher angenommen wurde, aufweisen. Ich habe damals schon angedeutet, daß es zweckmäßig ist, die Bestimmung der aggressiven (kalkaggressiven) Kohlensäure, die gewöhnlich nach J. Tillmans[2]) aus der freien und gebundenen Kohlensäure errechnet wird, durch die p_H-Bestimmung und die Bestimmung der gebundenen Kohlensäure zu ersetzen. Beide Methoden liefern exakte Werte. In der p_H-Bestimmung besitzen wir ein Verfahren, das gestattet, exakt die Acidität des Wassers zu definieren. Von der Acidität des Wassers ist in erster Linie die Angriffslust des Wassers abhängig. Hinzu kommt, daß die Angriffslust in zweiter Linie eine Funktion des mehr oder weniger großen Gehaltes an Bicarbonatkohlensäure ist, was ja schon durch die Gleichgewichtskurve nach J. Tillmans und O. Heublein[3]) angedeutet wird. Je größer der Bicarbonatgehalt, um so größer muß auch der Gehalt an Kohlensäure sein, damit Angriff erfolgt. Diese an sich bekannte Tatsache zeigt uns, daß die Angriffslust eines Wassers eindeutig bestimmt sein muß durch p_H-Stufe und Bicarbonatgehalt, bezw. Alkalität. Ich habe nun versucht, unabhängig von der Bestimmung der freien Kohlensäure nur durch Bestimmung der Acidität und der gebundenen Kohlensäure die Angriffslust des Wassers festzulegen. Dabei ging ich von folgenden

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **72** im Druck (1936). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **38**, 1 (1919). — [3]) Gesundh. Ing. **35**, 669 (1912); vergl. diese Ztschrft. **88**, 140 (1932).

Überlegungen aus: Nach J. Tillmans, P. Hirsch und W. R. Heckmann[1]) gilt für das System Wasser, Kohlensäure, Calciumcarbonat und Calciumbicarbonat die Gleichung

$$\frac{(HCO_3')^3}{CO_2} = \frac{K_2}{K_1 \times K_L} = K_O$$

die aus den Gleichungen

$$1.\ \frac{H^{\cdot} \times HCO_3'}{CO_2} = K_1$$

$$2.\ \frac{H^{\cdot} \times CO_3''}{HCO_3'} = K_2$$

$$3.\ Ca^{\cdot\cdot} \times CO_3'' = K_L$$

abgeleitet ist. In diesen Gleichungen bedeutet:

HCO_3' = die Bicarbonatkonzentration,
CO_2 = die Konzentration an freier Kohlensäure,
CO_3'' = die Carbonatkonzentration,
$Ca^{\cdot\cdot}$ = die Calciumkonzentration.

Die genannten Forscher haben nun diese Formel umgestaltet, so daß man nicht mit Konzentrationen, sondern mit *mg* im Liter, der üblichen Ausdrucksweise, rechnen kann. Diese Formel, bei der sie im übrigen auch der Tatsache Rechnung getragen haben, daß Calcium und Bicarbonat-Ionen nicht in äquivalenten Mengen vorkommen, lautet

$$CO_2 = (\text{gebundene Kohlensäure})^2 \times CaO \times K'.$$

In dieser Gleichung ist CO_2 die dem im Gleichgewicht stehenden Wasser zugehörige Kohlensäure. K′ ist eine Konstante, die sich aus dem oben erwähnten Wert K_o errechnet nach der Gleichung

$$K' = \frac{1}{K_o} \times \frac{44}{56}.$$

Der Quotient 44/56 ergibt sich daraus, daß die halb gebundene Kohlensäure in Calciumoxyd umgewertet worden ist. Der Wert der Konstanten K′ ist von Tillmans, Hirsch und Heckmann[1]) experimentell festgelegt worden. Er beträgt bei 20^0 $2{,}11 \times 10^{-5} = 10^{-4{,}68}$. Setzt man an Stelle von Calciumoxyd die halb gebundene Kohlensäure, was für alle Wässer, bei denen Kalk und gebundene Kohlensäure annähernd äquivalent sind, gestattet ist, so erhält man unter Berücksichtigung des Umrechnungsverhältnisses von Kalk in Kohlensäure folgende Gleichung

$$(\text{gebundene Kohlensäure})^3 \times K' \times \frac{56}{44} = CO_2$$

(d. h. freie zugehörige Kohlensäure)

oder, da $56/44 = 10^{0{,}1}$ ist, folgt daraus die Gleichung

$CO_2 = (\text{gebundene Kohlensäure})^3 \times 2{,}11 \times 10^{-5} \times 10^{0{,}1} =$
$(\text{gebundene Kohlensäure})^3 \times 10^{-4{,}58}$.

---

[1]) Gas- u. Wasserfach **74**, 1 (1931).

Kombiniert man diese Gleichung mit der auf dem Massenwirkungsgesetz beruhenden Formel

$$\frac{H^{\cdot} \times \text{Bicarbonatkohlensäure}}{\text{freie Kohlensäure}} = K_1 \text{ oder}$$

$$\frac{H^{\cdot} \times 2 \times (\text{gebundene Kohlensäure})}{\text{freie Kohlensäure}} = K_1$$

so erhält man

$$\frac{H^{\cdot} \times 2\ (\text{gebundene Kohlensäure})}{K_1} = (\text{gebundene Kohlensäure})^3 \times 10^{-4,58},$$

daraus ergibt sich

$H^{\cdot} = {}^1/_2\ (\text{gebundene Kohlensäure})^2 \times 10^{-4,58} \times 10^{-6,51}$ oder
$H^{\cdot} = (\text{gebundene Kohlensäure})^2 \times 10^{-11,09} \times 10^{-0,3}$ oder
$H^{\cdot} = (\text{gebundene Kohlensäure})^2 \times 10^{-11,39}$ oder
$-p_H = 2 \times \log\ (\text{gebundene Kohlensäure}) - 11,39$ oder
$p_H = 11,39 - 2 \times \log\ (\text{gebundene Kohlensäure})$.

Der Wert $H^{\cdot}$ bedeutet die Wasserstoff-Ionen-Konzentration, die ein Wasser bei einem gegebenen Wert für die gebundene Kohlensäure im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht aufweisen würde. Mit Hilfe dieser Gleichung können wir also für einen gegebenen Gehalt an gebundener Kohlensäure denjenigen p_H-Wert berechnen, den das Wasser aufweisen würde, wenn es im Gleichgewicht stünde. Umgekehrt können wir sagen, wenn ein Wasser denselben p_H-Wert zeigt, wie er sich aus der Gleichung errechnet, so steht das Wasser im Gleichgewicht. Alle angriffslustigen Wässer werden dagegen, da sie ja eine stärkere Acidität aufweisen, einen p_H-Wert zeigen, der unter dem nach der Gleichung errechneten Wert liegt. Wässer, die weniger Kohlensäure enthalten, als dem Gleichgewicht entspricht, werden dagegen einen alkalischeren p_H-Wert besitzen, als es die Gleichung verlangt. Die für einen gegebenen Gehalt an gebundener Kohlensäure berechnete Wasserstoff-Ionen-Konzentration, bezw. Wasserstoffstufe, stellt also ein Kriterium dar, das uns Aufschluß darüber gibt, ob das vorliegende Wasser aggressiv ist, im Gleichgewicht oder unter dem Gleichgewicht steht.

An einer Reihe von Wässern habe ich diese Überlegung nachgeprüft (vergl. Tab. I, S. 324).

Die Tabelle bringt in Nr 1—13 Analysenbefunde von Wässern, die nach der praktischen Erfahrung wie nach dem Heyerversuch als kalkaggressiv anzusprechen sind und die auch nach der Tillmanskurve nennenswerte Mengen aggressiver Kohlensäure enthalten. Nr. 14 und 15 sind Wässer, die nach der Praxis und dem Heyerversuch als nicht aggressiv anzusprechen sind, die aber noch — wenn auch geringe Mengen — errechnete Kohlensäure enthalten. Schließlich finden sich unter Nr. 15 bis 25 Wässer, die nach den praktischen Erfahrungen und dem Heyerversuch wie auch nach der Tillmanskurve nicht aggressiv sind.

Tabelle I.

Nr.	Kohlensäure (CO_2 mg/l) gebundene	freie	aggressive nach Tillmans	pH 1 berechnet nach Tillmans	pH 2 bestimmt	pH 3 im Gleichgewicht	pH_3—pH_2	Aggressivität
1	3,14	16,5	16,5	6,10	6,03	10,40	+ 4,37	stark aggressiv
2	34,6	7,7	5,9	7,47	6,45	8,31	+ 1,86	„
3	11,8	29,6	29,6	6,42	6,34	9,25	+ 2,91	stark „
4	7,86	39,6	39,6	6,17	5,40	9,60	+ 4,20	„ „
5	11,8	32,7	32,7	6,42	6,32	9,25	+ 2,93	„ „
6	103,8	52,8	12,0	7,12	6,34	7,36	+ 1,02	aggressiv
7	105,6	66,0	16,5	7,02	6,34	7,34	+ 1,00	„
8	57,2	33,5	22,5	7,05	6,89	7,88	+ 0,99	„
9	104,5	372,0	sehr viel	6,27	6,03	7,05	+ 1,32	„
10	5,5	19,8	19,8	6,25	5,63	9,91	+ 4,28	„ „
11	182,6	188,0	9,5	6,81	6,51	6,87	+ 0,36	schwach aggressiv
12	74,6	2,10	8,5	7,37	7,41	7,64	+ 0,23	„ „
13	10,85	59,4	10,4	7,08	7,20	7,32	+ 0,12	„ „
14	103,4	37,0	5,0	7,27	7,31	7,36	+ 0,05	nicht aggressiv
15	69,3	9,5	2,5	7,67	7,56	7,71	+ 0,15	„ „
16	127,3	57,2	0	7,17	7,20	7,18	— 0,02	„ „
17	89,1	15,2	0	7,59	7,60	7,59	— 0,01	„ „
18	150,0	33,0	0	7,48	6,93	7,04	+ 0,11	„ „
19	143,0	50,6	0	7,30	7,73	7,08	— 0,65	„ „
20	147,4	29,0	0	7,53	7,58	7,05	— 0,53	„ „
21	122,1	28,0	0	7,46	7,41	7,22	— 0,19	„ „
22	103,4	17,0	0	7,60	7,78	7,36	— 0,42	„ „
23	140,8	26,5	0	7,54	7,47	7,09	— 0,38	„ „
24	88,0	9,5	0	7,78	7,68	7,50	— 0,18	„ „
25	99,0	15,0	0	7,63	7,58	7,40	— 0,18	„ „

Außer der freien, der gebundenen und der nach Tillmans errechneten aggressiven Kohlensäure sind weiter in der Tabelle angeführt die p_H-Werte (p_{H_1}), die nach der Gleichung

$$\frac{\text{freie Kohlensäure}}{\text{Bicarbonatkohlensäure}} \times 3{,}07 \times 10^{-7} = H^{\cdot}$$

berechnet sind, ferner die experimentell ermittelten p_H-Werte (p_{H_2}) und die p_H-Werte (p_{H_3}), die nach obiger Gleichung nach den vorgeschlagenen Überlegungen errechnet werden, d. h. die p_H-Werte, die der in Frage kommenden gebundenen Kohlensäure bei vorliegendem Gleichgewicht

entsprechen würden. Die vorletzte Spalte enthält schließlich die Differenz zwischen diesem zuletzt genannten Gleichgewichts-p_H-Wert und dem tatsächlich gefundenen p_H-Wert. Diese Differenz besitzt, wie die Zusammenstellung zeigt, bei aggressiven Wässern entsprechend dem Grad der Angriffslust mehr oder weniger große positive Werte. Alle nicht angriffslustigen Wässer zeigen negative oder nur ganz geringe positive Differenzen. Bemerkenswert ist nun, daß die Wässer Nr. 14 und 15 trotz Fehlens der Angriffslust noch geringe Mengen nach Tillmans berechneter Kohlensäure aufweisen. Zieht man jedoch die Ergebnisse meiner früher schon erwähnten Arbeit in Betracht[1]), nach der bei der Titration der freien Kohlensäure infolge der falschen Annahme, daß alle Bicarbonatlösungen im Äquivalenzpunkt gleichen p_H-Wert aufweisen, ein Fehler unterläuft, so erkennt man, daß nach der im Sinne der angeführten Arbeit vorgenommenen Korrektur auch in diesen Wässern aggressive Kohlensäure nicht mehr vorhanden ist, was durch die geringen positiven $(p_{H_2} - p_{H_3})$-Differenzen angezeigt wird.

Streng genommen gilt die erwähnte Gleichung nur für den Fall, daß der Kalkgehalt und der Gehalt an gebundener Kohlensäure nicht allzu verschieden sind. Sind die Abweichungen sehr groß, beträgt also z. B. der Kalkgehalt die Hälfte oder die doppelte Menge des Gehaltes an gebundener Kohlensäure im *mg*, so muß man den Kalkgehalt berücksichtigen. Man bedient sich dabei der von J. Tillmans, P. Hirsch und W. R. Heckmann direkt abgeleiteten ursprünglichen Formel (vergl. S. 322), die in der oben beschriebenen Weise mit der Berechnungsformel für die Wasserstoff-Ionen-Konzentration kombiniert ist.

$$H' = \frac{1}{2} \text{ (gebundene Kohlensäure) } (CaO)K' \times K_1$$

$$K' = 10^{-4,68}$$

$$K_1 = 3{,}07 \,.\, 10^{-7} = 10^{-6,51}$$

$$H' = \text{(gebundene Kohlensäure) } (CaO) \times 10^{-4,98} \times 10^{-6,51}$$

$$H' = \text{(gebundene Kohlensäure) } (CaO) \times 10^{-11,49} \text{ oder}$$

$$-p_H = \log \text{ (gebundene Kohlensäure)} + \log CaO - 11{,}49 \text{ oder}$$

$$p_H = 11{,}49 - \log \text{ (gebundene Kohlensäure)} - \log CaO.$$

In dieser Gleichung hat man außer der gebundenen Kohlensäure (in *mg/l*) nur den Kalkgehalt (in *mg/l*) einzusetzen, um die Wasserstoff-Ionen-Konzentration für einen gegebenen Gehalt an gebundener Kohlensäure im Gleichgewicht zu berechnen. In die nachstehende Tabelle (vergl. Tab. II, S. 326) ist eine Reihe von Wässern aufgenommen worden, bei denen der p_H-Wert im Gleichgewicht ohne Berücksichtigung und nach Berücksichtigung des Kalkgehaltes errechnet wurde. Wie aus der Tabelle hervorgeht, ist der Einfluß des Verhältnisses von Kalk zu gebundener

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **72** im Druck (1936).

Kohlensäure da, wo beide Werte stark voneinander abweichen, deutlich feststellbar. Dagegen sieht man, daß in den Fällen, in denen Kalk und gebundene Kohlensäure nur wenig verschieden sind, die Abweichungen in den errechneten p_H-Werten gering sind. Im allgemeinen wird man zur Feststellung des Gleichgewichts-p_H-Werts mit der einfachen Formel rechnen können; nur für den Fall, daß der Kalkgehalt unter dem Gehalt an gebundener CO_2 liegt, empfiehlt sich die Berücksichtigung des Kalks. Auf die Gesamtbewertung bleiben allerdings die korrigierten Werte ohne Einfluß.

Tabelle II.

Nr.	CO_2 gebunden	CaO *mg/l*	p_{H_2} bestimmt	p_{H_3} im Gleichgewicht	p_{H_3}' korrigiert	$p_{H_3}-p_{H_2}$	$p_{H_3}'-p_{H_2}$	Aggressivität
1	34,6	19,6	6,45	8,31	8,66	+ 1,86	+ 2,21	aggressiv
2	5,5	10,0	5,63	9,91	9,75	+ 4,28	+ 4,12	„
3	89,1	54,0	7,60	7,59	7,71	— 0,01	+ 0,11	nicht „
4	150,0	225,0	6,93	7,04	6,96	+ 0,11	+ 0,03	„ „
5	103,8	126,4	6,34	7,36	7,37	+ 1,02	+ 1,03	aggressiv
6	127,3	167,6	7,20	7,18	7,16	— 0,02	— 0,04	nicht „
7	122,1	173,6	7,41	7,22	7,17	— 0,19	— 0,24	„ „
8	147,4	119,2	7,58	7,05	7,25	— 0,53	— 0,33	„ „
9	103,4	195,2	7,78	7,36	7,19	— 0,42	— 0,59	„ „
10	108,5	143,0	7,20	7,32	7,30	+ 0,12	+ 0,10	schwach „

Noch ein Wort zu dem Wert p_{H_1}, der nach der Tillmansformel $\frac{\text{freie Kohlensäure}}{2 \times (\text{gebundenen Kohlensäure})} \times 10^{-6,51} = H^{\cdot}$ berechnet ist. Im großen und ganzen stimmen die berechneten p_H-Werte mit den bestimmten p_H-Werten überein. Es gibt jedoch eine ganze Reihe von Wässern, bei denen erhebliche Abweichungen vorliegen. Ich verweise nur auf das Wasser Nr. 2 und die Wässer Nr. 10 und 17. Aus diesen Befunden geht deutlich hervor, daß der p_H-Berechnung gewisse Mängel anhaften, die wohl darauf zurückzuführen sind, daß die nach Tillmans zu verwendende scheinbare Konstante der Kohlensäure von $3{,}07 \times 10^{-7}$ nicht durchweg verwendet werden kann, daß vielmehr bei bestimmten Verhältnissen von freier und gebundener Kohlensäure vermutlich auch die wahre Konstante von $4{,}4 \times 10^{-4}$ in Erscheinung tritt[1]), so daß als Konstantenwert nicht $3{,}07 \times 10^{-7} = 10^{-6,51}$, sondern etwa ein Wert zu verwenden ist, der zwischen $3{,}07 \times 10^{-7}$ und $4{,}4 \times 10^{-4}$ liegt.

[1]) R. Strohecker, Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **31**, 121 (1916).

Zusammenfassend kann man sagen, daß die 25 Beispiele, die durch weitere Untersuchungen ergänzt werden sollen, zeigen, daß es möglich ist, die Angriffslust eines Wassers eindeutig durch p_H-Bestimmung und Bestimmung der gebundenen Kohlensäure festzulegen, ohne daß hierzu die Bestimmung der freien Kohlensäure herangezogen werden muß. Notwendig ist nur die Bestimmung des p_H-Wertes und der gebundenen Kohlensäure, aus der man nach der Gleichung

$$-p_{H_s} = 2 \times \log(\text{gebundene Kohlensäure}) - 11{,}39,$$

bezw. $$p_{H_s} = 11{,}39 - 2 \times \log(\text{gebundene Kohlensäure})$$

den p_{H_s}-Wert, d. h. den p_H-Wert, den das Wasser aufweisen würde, wenn es im Gleichgewicht wäre, errechnet. Dann bildet man die Differenz zwischen diesem Gleichgewichts-p_H-Wert und dem tatsächlichen p_H-Wert. Ist diese Differenz deutlich positiv, so liegt ein aggressives Wasser vor, ist sie fast $= 0$ oder negativ, so liegt ein nicht aggressives Wasser vor. Große negative Differenzen deuten an, daß das Wasser erheblich unter dem Gleichgewicht steht und daß damit die Möglichkeit der Calciumcarbonatabscheidung gegeben ist. Die Größe der Differenz $(p_{H_s} - p_{H_2})$ gibt uns also ein Maß für die Stärke der Angriffslust an die Hand, während aus der Höhe der nach Tillmans oder Heyer bestimmten Aggressivität keineswegs immer auf die Stärke der Angriffslust geschlossen werden kann, da z. B. die Wasser Nr. 1 und 7 (Tab. I, S. 324) bei gleichem Gehalt an aggressiver Kohlensäure nach praktischer Erfahrung ganz verschieden in der Angriffslust sind, was durch die Differenz $p_{H_s} - p_{H_2}$ zum Ausdruck kommt.

Zu der Ausführung der Untersuchung ist noch folgendes ergänzend zu erwähnen: Die freie und gebundene Kohlensäure wurden in der üblichen Weise durch Titration ermittelt. Die aggressive Kohlensäure wurde nach der Tillmanskurve bestimmt (siehe oben). p_{H_t} ist der nach Tillmans berechnete p_H-Wert. p_{H_2} wurde mit Hilfe der Gerberschen p_H-Apparatur nach Dr. Röder bestimmt. Die p_{H_s}-Bestimmung kann natürlich auch in einer anderen Weise, entweder colorimetrisch oder mit Hilfe der Gaselektrode vorgenommen werden. Die Gerbersche Apparatur bietet insofern Vorteile, als sie den Wert recht exakt und schnell ermitteln läßt. Wir haben die Werte der p_H-Bestimmung nach dieser Methode mit denen der Gaselektrode verglichen und dabei gute Übereinstimmung gefunden. Die p_H-Bestimmung nach Gerber-Röder wird in der Weise vorgenommen, daß man zu einer Pufferlösung und zu dem zu untersuchenden Wasser etwas Chinhydron zusetzt und beide Lösungen durch einen Heber verbindet. Man titriert dann zu der Pufferlösung so lange eine Lauge bestimmter Konzentration hinzu, bis zwischen den beiden Lösungen, gemessen durch ein Capillarelektrometer, kein Strom mehr feststellbar ist. Aus dem Laugenver-

brauch und dem für die Pufferlösung bekannten p_H-Wert errechnet man den gesuchten p_H-Wert[1]).

Zusammenfassung.

1. Die Angriffslust eines Wassers läßt sich aus dem p_H-Wert des Wassers und seinem Gehalt an gebundener Kohlensäure ermitteln. Ist die Differenz zwischen dem aus der Gleichung

$$p_H = 11{,}39 - 2 \times \log \text{ (gebundene Kohlensäure)}$$

berechneten p_{H_3}-Wert größer als der bestimmte p_{H_2}-Wert, so liegen aggressive Wässer vor. Je größer die Abweichung, um so aggressiver ist das Wasser.

2. Bei Wässern, deren Kalkgehalt wesentlich geringer als die gebundene Kohlensäure ist, bei denen also keine Gipshärte vorliegt, berechnet man den Gleichgewichts-p_H-Wert unter Berücksichtigung des Kalkgehaltes nach der Gleichung

$$p_{H_3} = 11{,}49 - \log \text{ (gebundene Kohlensäure)} - \log CaO.$$

3. Die nach Tillmans errechneten p_{H_1}-Werte stimmen vielfach nicht mit den bestimmten Werten überein, worauf ich schon früher hingewiesen habe. Der Grund dafür ist wahrscheinlich darin zu suchen, daß die Konstante der Tillmansgleichung K_1 nicht $3{,}07 \times 10^{-7}$ beträgt, sondern mit wachsendem Gehalt an freier, bezw. gebundener Kohlensäure Schwankungen unterworfen ist.

Für fleißige Mitarbeit bin ich Herrn Budenbender (Laboratorium der Städtischen Wasserwerke) und Frau Karola Mohr zu Dank verpflichtet.

Die Bestimmung von Glucose, Maltose und Dextrin in Zuckergemischen.

Von

K. Sichert und B. Bleyer.

Institut für Landwirtschaftliche Technologie der Technischen Hochschule München und Institut für Lebensmittelchemie der Universität München.

[Eingegangen am 1. Oktober 1936.]

Die Untersuchung von Stärkesirup, Malzextrakt oder anderer verzuckerter Stärkeprodukte des Handels auf einen Gehalt von Glucose, Maltose und Dextrin nebeneinander wird nach W. Braun und B. Bleyer[2]) in der Weise vorgenommen, daß mit Hilfe einer spezifisch nur auf Glucose wirkenden essigsauren Kupferacetatlösung (der Barfoedschen Lösung) zunächst nur die Glucose gemessen, dann mit Fehlingscher Lösung die Glucose- und Maltosemenge zusammen festgestellt und nach vollständiger

[1]) A. Bömer, A. Juckenack und J. Tillmans, Handbuch der Lebensmittelchemie II, 1, S. 148 (1935). — [2]) Diese Ztschrft. **76**, 1 (1929).

Inversion der Gesamtzuckergehalt ebenfalls mit Fehlingscher Lösung ermittelt wird. Durch Differenzrechnung kann man die Menge der einzelnen Zuckerarten feststellen. Die Bestimmung der jeweils ausgeschiedenen Kupferoxydulmenge erfolgt oxydimetrisch mit 0,1 n-Permanganatlösung. Bestimmend für das Wesen dieser Methode ist u. a. die Erkenntnis, daß die Fehlingsche Lösung nur Zuckerarten mit offener Carbonylgruppe angreift und eine Kupfermenge abscheidet, welche direkt proportional der Summe der Mole ist. Ein Mol Glucose scheidet ebensoviel Kupferoxydul aus, wie ein doppelt so schweres Mol Maltose. Spaltet man durch Inversion ein Maltose-Mol zu zwei Glucose-Molen auf, so erhält man die doppelte Reduktionswirkung. Zuckerpräparate, welche außer Glucose und Maltose keine anderen Kohlenhydrate enthalten, können daher mit Fehlingscher Lösung allein in der Weise analysiert werden, daß man die Reduktionswerte vor und nach der Inversion feststellt. Der Maltosegehalt wird aus der Differenz der beiden Bestimmungen errechnet. Durch Abzug des Maltosegehalts vom Gesamtzuckerwert erhält man den Glucosegehalt.

Schwieriger gestaltet sich die quantitative Bestimmung von Glucose, Maltose und Dextrin, bezw. Stärke, nebeneinander.

In der Folgezeit zeigte sich bei vielen praktisch durchgeführten Analysen, daß die Streuung der Werte bei der Reduktion der Barfoedschen Lösung größer war als bei der Fehlingschen Lösung, und wir suchten deshalb nach einer Verbesserungsmöglichkeit.

Später hat G. Steinhoff[1]) eine Zuckerbestimmungsmethode ausgearbeitet, die sich auch mit der quantitativen Ausnützung der Barfoedschen Reaktion[2]) befaßt und einen Fortschritt bringt. Er ersetzt die Barfoedsche Lösung durch eine Reaktionsflüssigkeit, welche aus einem Raumteil Fehlingscher Lösung I (Kupfersulfatlösung) und zwei Raumteilen 50%iger Natriumacetatlösung besteht. Die beiden Lösungen werden getrennt aufbewahrt und erst bei Beginn der Analyse gemischt. Die Herstellung der Steinhoffschen Reaktionsflüssigkeit ist einfacher als diejenige der Barfoedschen Lösung, besonders in Hinsicht darauf, daß dabei die meist vorhandene Fehlingsche Lösung I (Kupfersulfatlösung) mitverwendet werden kann. Dieses Reaktionsgemisch hat gegenüber der ursprünglichen Barfoedschen Lösung mehrfache Vorteile, welche in der Arbeit von G. Steinhoff dargelegt sind und die auch von uns bestätigt werden können, und zwar:

1. Unempfindlichkeit gegen Salze;

2. eine invertierende Wirkung der H˙-Ionen macht sich kaum bemerkbar, da die Lösung fast neutral ist ($p_H = 6{,}4$);

[1]) Ztschrft. f. Spiritusind. **56**, 64 (1933). — [2]) Diese Ztschrft. **12**, 27 (1873).

3. während des Erhitzens der Reaktionsflüssigkeit tritt keine Änderung in der Konzentration ein, da freie Essigsäure nicht vorhanden ist.

Die weiteren von G. Steinhoff vorgeschlagenen Änderungen beziehen sich vor allem auf eine besondere Art der jodometrischen Titration des Kupferoxyduls. Sie ist u. E. umständlicher als die oxydimetrische, auch ungenauer, wenn die Jodlösung im Überschuß zur heißen Flüssigkeit gegeben wird, da Jodverluste durch Verdunsten auftreten. Auch die Auswertungsart nach einer empirisch aufgestellten Tabelle erscheint uns verbesserungsbedürftig.

Wir haben deshalb die Wirkungsweise der Steinhoffschen Kupfersulfat-Natriumacetatlösung gegenüber derjenigen der Barfoedschen Lösung nachgeprüft. Dabei zeigte die Steinhoffsche Lösung noch den Vorteil, daß der Meßbereich, in welchem neben der Glucose-Oxydation praktisch keine Maltose-Oxydation auftritt, bereits bei einer niedrigeren Konzentration des Zuckergemisches lag.

Es wurden Glucose-, und Glucose-Maltose-Gemische in verschiedener Konzentration mit Kupfersulfat-Natriumacetatlösung wie folgt behandelt:

10 *ccm* Fehlingsche Lösung I, 20 *ccm* Natriumacetatlösung (50%ig) und 20 *ccm* Zuckerlösung wurden in einem 200 *ccm* fassenden Erlenmeyerkolben 20 Minuten in einem siedenden Wasserbad erhitzt; das ausgeschiedene Kupferoxydul wurde abfiltriert, geglüht und als Kupferoxyd gewogen.

Jeder Wert ist das Mittel aus zwei Bestimmungen:

Angewendet		Gewogen
Glucose *mg*	Maltose *mg*	Kupferoxyd *mg*
100	0	166,7
100	50	169
80	0	154
80	50	153,5
60	0	134,7
60	50	135,3
40	0	110,5
40	50	112,0
20	0	79,8
20	50	83,9

Dieser Versuch zeigt deutlich, daß die Maltose-Oxydation, bei einer vorgelegten Glucosemenge von 40—100 *mg*, praktisch ausgeschaltet wird. Erst bei der Anwendung von noch kleineren Zuckermengen tritt ein größerer Unterschied auf; der ausgeschiedene Niederschlag wird dann

auch schwärzlich gefärbt und stellt vermutlich ein Mischoxyd dar. Diese Annahme erscheint damit begründet, daß solche Ausscheidungen weniger Permanganatlösung zur Oxydation verbrauchen, als der normal rotgefärbte Kupferoxydulniederschlag

Die Barfoedsche Lösung besitzt gegenüber der Kupfersulfat-Natriumacetatlösung eine größere Reaktionsfähigkeit. Deshalb mußte man beim Arbeiten die wirksame Masse der Glucose so groß nehmen, daß diese infolge ihrer höheren Oxydationsfähigkeit die Maltose-Oxydation zurückdrängte. Mit der Anwendung einer größeren Zuckermenge war zwangsläufig auch ein größerer Verbrauch an Reaktionsflüssigkeit und Permanganatlösung verbunden.

Der eigentliche Meßbereich ist auch bei der Anwendung von Kupfersulfat-Natriumacetatlösung relativ eng und liegt bei einem Permanganatverbrauch von 10—21 *ccm* 0,1 n-Lösung, d. h. die verwendete Zuckerlösung muß, unabhängig vom Maltosegehalt, 0,3—1% Glucose enthalten

Da die Durchführung einer Stärkesirup-Untersuchung nach Steinhoff und deren Auswertung größere Fehlerquellen zeigen, gingen unsere Bestrebungen dahin, die Barfoedsche Lösung in unserer Arbeitsweise durch die neue Kupfersulfat-Natriumacetatlösung zu ersetzen um dadurch die Zuckerbestimmungsmethodik zu vereinheitlichen und die bisherigen Methoden zu verbessern.

Für die einzelnen Bestimmungen wurde ein reiner Traubenzucker der Fa. E. Merck, Darmstadt, verwendet; er war als „puriss., wasserfrei, für Infusionen" bezeichnet. Bei der Prüfung auf Feuchtigkeit ergab sich nach dreitägigem Trocknen über Phosphorpentoxyd keine Gewichtsabnahme. Die verwendete Maltose war chemisch rein. Beide Präparate waren bereits früher[1]) auf ihre Reinheit geprüft worden, weshalb eine nochmalige Kontrolle überflüssig schien. Eingewogen wurden nur vorgetrocknete, wasserfreie Proben. Die Auswertung der Versuchsergebnisse wurde mittels der maßgeblichen Ausgleichsrechnung nach Gauß vorgenommen.

Nachdem der Vorversuch bereits ergeben hatte, daß die Kupfersulfat-Natriumacetatlösung bei der Einwirkung auf Glucose-Maltoselösungen praktisch nur mit Glucose reagiert, konnte die Aufstellung einer Versuchsreihe mit Glucoselösung allein vorgenommen werden. Die Arbeitsweise wird in dem Abschnitt „Arbeitsvorschriften" eingehend erläutert.

Die einzelnen Versuchspunkte sind Mittelwerte aus 2—3 Einzelbestimmungen.

Ermittelt man aus diesen Werten rechnerisch den Zusammenhang von den angewendeten *mg* Glucose und den verbrauchten *ccm* 0,1 n-

[1]) Diese Ztschrft. **76**, 1 (1929).

Kaliumpermanganatlösung nach der quadratischen Annäherung von Gauß, $y = a + bx + c x^2$, so findet man folgende Beziehung:

$y = 73{,}2 - 9{,}25405\ x + 0{,}50219\ x^2$

$x =$ *ccm* 0,1 n-Permanganatlösung

$y =$ *mg* Glucose.

Angewendet Glucose *mg*	Verbrauchte 0,1 n-Kaliumpermanganatlösung *ccm*
100	20,98
90	20,02
80	19,2
70	18,18
60	16,8
50	15,35
40	13,63
30	11,0
20	7,57
10	3,5

Für die Auswertung wurden nur die Versuchspunkte von 40—100 *mg* Glucose herangezogen. Die nach dieser Formel errechenbaren Werte ergeben gegenüber den angewendeten Zuckermengen einen mittleren, wahrscheinlichen Fehler $\sqrt{\frac{\Sigma f^2}{n-1}} = \pm 0{,}7$ *mg* Glucose. Die logarithmische Annäherung, $\log y = a + b x$, ergibt folgende Beziehung: $\log (y - 4{,}5) = 0{,}75859 + 0{,}058379\ x$. Die Werte der logarithmischen Annäherung, die aus der folgenden Tabelle ersichtlich sind, liegen mit einem mittleren, wahrscheinlichen Fehler von $\pm$ 0,6 *mg* Glucose durchschnittlich näher bei den angewendeten Glucosemengen als die nach der quadratischen Annäherung ermittelten.

0,1 n-Permanganatlösung *ccm*	Glucose angewendet *mg*	Glucose gefunden *mg*	Differenz *mg*
21,0	100	100,7	+ 0,7
20,0	90	89,1	— 0,9
19,2	80	80,3	+ 0,3
18,2	70	70,6	+ 0,6
16,8	60	59,4	— 0,6
15,35	50	49,7	— 0,3
13,6	40	40,3	+ 0,3

Mittlerer, wahrscheinlicher Fehler $\sqrt{\frac{\Sigma f^2}{n-1}} = \pm 0{,}6$ *mg* Glucose.

Da die rechnerische Ermittlung des Zuckergehaltes mittels einer quadratischen oder logarithmischen Gleichung umständlich ist, haben wir die den Permanganatwerten entsprechenden Zuckerwerte direkt errechnet und am Schluß der Abhandlung tabellarisch festgelegt, um so auch den rechnerisch weniger geschulten Hilfskräften die Auswertung zu ermöglichen.

Neu aufgestellt wurde nur die Tabelle a (S. 335), die zum Arbeiten mit der Kupfersulfat-Natriumacetatlösung dient. Die einzelnen Tabellenwerte wurden nach der logarithmischen Annäherung

$$\log (y - 4{,}5) = 0{,}75859 + 0{,}058379\ x$$

errechnet.

Die Tabelle „b und c" (S. 337) dient zum Arbeiten mit Fehlingscher Lösung; die einzelnen Zuckerwerte wurden aus der früher aufgestellten Millimolgleichung $y = 0{,}017907\ (x - 0{,}5)$ ermittelt. Es wurde nur die Form in der Weise geändert, daß die Zuckerwerte nicht in Millimolen, sondern in *mg* angegeben werden. Für diese Tabelle gilt rechnerisch folgende Beziehung $y = 3.22505\ (x - 0{,}5)$.

x = *ccm* 0,1 n $KMnO_4$-Lösung

y = *mg* Zucker (als Glucose errechnet).

Arbeitsvorschriften zur Bestimmung von Glucose, Maltose und Dextrin nebeneinander.

I. Lösungen.

1. Fehlingsche Lösung I enthält 69,28 *g* $CuSO_4.5\,H_2O$ in 1 *l* Lösung.

2. Fehlingsche Lösung II enthält 346 *g* Seignettesalz und 106 *g* NaOH in 1 *l* Lösung und wird jeweils frisch hergestellt. (Man hält gegebenenfalls eine 5,31 n-Natronlauge vorrätig, von der man jeweils 50 *ccm* abmißt, darin 35 *g* Seignettesalz unter Erwärmen löst und diese Lösung auf 100 *ccm* auffüllt.)

3. Natriumacetatlösung enthält 500 *g* krystallisiertes Natriumacetat in 1 *l* Lösung.

4. Ferriammoniumsulfatlösung enthält 120 *g* Ferriammoniumsulfat und 100 *ccm* konz. Schwefelsäure in 1 *l* Lösung.

5. 0,1 n-Kaliumpermanganatlösung.

6. Zuckerlösung, etwa 1%ig. Zweckmäßig löst man bei der Untersuchung eines festen Zuckers 5 *g* und füllt genau auf 500 *ccm* auf.

Herrichten der Filterröhrchen.

Zur Trennung des Kupferoxydulniederschlages von dem Reaktionsgemisch mittels einer Saugpumpe wird ein Filterröhrchen[1]) verwendet,

[1]) H. Maister, Chem. Ztg. **55**, 590 (1931); vergl. diese Ztschrft. **92**, 104 (1933).

das von dem Glaswerk Schott und Gen., Jena, hergestellt wird und auch in dessen Fabrikationsliste aufgenommen ist (Abb. 51). Die Filterröhre selbst hat eine ähnliche Form wie das Allihnsche Röhrchen, faßt aber ein größeres Volumen als dieses. In ihr ruht ein Glasstab, auf dessen einem Ende eine Filterplatte aus gesintertem Glas aufgeschmolzen ist. Diese schließt den unteren Teil des Filterraumes ab und trägt die Asbestfilterschicht, die nach beendigter Filtration mit dem Kupferoxydulniederschlag in das Titriergefäß ausgestoßen wird. Für die Beschickung des Filterröhrchens wählt man Goochtiegel-Asbest (Merck), der in einem Kolben mit destilliertem Wasser aufgeschlämmt wird. Zur Erleichterung der Filtration gibt man zunächst einen Aufguß gröberen, geschlämmten Asbest, der mit einem abgeplatteten Glasstab festgedrückt wird, und darauf einen zweiten Aufguß feingeschlämmten Asbest, der lose auf der Unterlage ruht. Der obere, feine Asbestbelag dient zum Auffangen des feinkörnigen Kupferoxydulniederschlages. Diese Art der Filterbeschickung erleichtert besonders ein Abfiltrieren von schleimigen Niederschlägen, die oft auftreten, wenn eiweißhaltige Flüssigkeiten vor der Bestimmung nicht oder nur unvollkommen enteiweißt werden. Falls kein Glasstab mit Glassinterplatte vorhanden sein sollte, kann man sich, wie früher, in der Weise behelfen, daß in das Filterröhrchen ein kleines Filterplättchen aus Porzellan eingelegt wird, welches den Asbestbelag trägt.

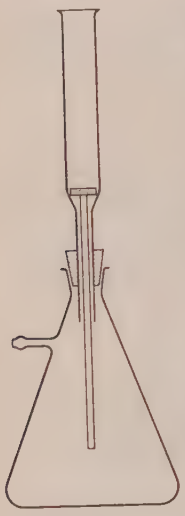


Abb. 51.

Nach beendeter Filtration wird der Asbestbelag mit dem Kupferoxydulniederschlag, Stab oder Porzellanplättchen, in das Reaktionsgefäß (Erlenmeyerkolben) ausgestoßen.

II. Durchführung der Analyse.

a) Bestimmung der Glucosemenge durch Reduktion der Kupfersulfat-Natriumacetatlösung:

10 *ccm* Fehlingsche Lösung I und 20 *ccm* Natriumacetatlösung werden in einem 200 *ccm* fassenden Erlenmeyerkolben mit weitem Hals mit 10 *ccm* Zuckerlösung und 10 *ccm* Wasser (bei glucosearmen Zuckerpräparaten: 20 *ccm* Zuckerlösung) vermischt und 20 Minuten in ein siedendes Wasserbad gestellt. Das ausgeschiedene Kupferoxydul wird von der heißen Lösung in ein Asbestfilterröhrchen mit Hilfe einer Saugpumpe abfiltriert und sowohl das Reaktionsgefäß als auch das Röhrchen mindestens dreimal mit heißem destillierten Wasser nachgewaschen. Der Niederschlag wird hierauf samt der Asbesteinlage in das

ursprüngliche Reaktionsgefäß zurückgestoßen und in 20 *ccm* Eisenalaunlösung gelöst. Die Eisenalaunlösung läßt man durch das Röhrchen in den Reaktionskolben fließen, damit etwa anhaftende Reste von Kupferoxydul gelöst werden. Nach dem Auflösen wartet man noch 3 Minuten lang, bis die Umsetzung beendet ist, und titriert dann mit 0,1 n-Kaliumpermanganatlösung bis zum deutlichen Farbumschlag. Der Niederschlag reagiert mit Ferrisalzlösung langsamer als der aus Fehlingscher Lösung ausgeschiedene. Erst nach Einhaltung obiger Zeitspanne erhielten wir konstante Werte.

Aus der Tabelle a kann man die dem Permanganatverbrauch entsprechende Glucosemenge ablesen.

Tabelle a
für Kupfersulfat-Natriumacetatlösung.

0,1 n-$KMnO_4$-Lösung *ccm*	,0	,1	,2	,3	,4	,5	,6	,7	,8	,9
	mg Glucose									
10	26,5	26,8	27,1	27,4	27,8	28,1	28,4	28,7	29,0	29,3
11	29,7	30,0	30,4	30,7	31,1	31,5	31,8	32,2	32,6	32,9
12	33,3	33,7	34,1	34,5	34,9	35,4	35,8	36,2	36,6	37,0
13	37,4	37,9	38,4	38,8	39,3	39,8	40,3	40,7	41,2	41,7
14	42,2	42,7	43,2	43,8	44,3	44,9	45,4	46,0	46,5	47,0
15	47,6	48,2	48,8	49,4	50,1	50,7	51,3	51,9	52,5	53,2
16	53,8	54,5	55,2	55,9	56,6	57,3	58,0	58,7	59,4	60,2
17	60,9	61,7	62,5	63,3	64,1	64,9	65,7	66,5	67,4	68,2
18	69,0	69,9	70,9	71,9	72,8	73,8	74,8	75,7	76,7	77,6
19	78,6	79,6	80,7	81,7	82,7	83,7	84,8	85,8	86,8	87,8
20	88,9	90,0	91,2	92,3	93,5	94,7	96,0	97,2	98,5	99,7

b) Bestimmung der Glucose- und Maltose-Menge gemeinsam durch Reduktion von Fehlingscher Lösung:

25 *ccm* Fehlingsche Lösung I, 25 *ccm* Fehlingsche Lösung II und 25 *ccm* Zuckerlösung (bei der Untersuchung von glucosereichen Zuckerpräparaten: 10 *ccm* Zuckerlösung + 15 *ccm* destilliertes Wasser) werden in einem 300 *ccm* fassenden Erlenmeyerkolben mit weitem Hals kalt gemischt, 20 Minuten im siedenden Wasserbad erhitzt und weiter wie bei a) behandelt.

Der in Ferriammoniumsulfatlösung aufgelöste Niederschlag kann hier im Gegensatz zu a) sofort titriert werden, da die Umsetzung rasch verläuft.

Die den Permanganatwerten entsprechenden Zuckermengen können aus der Tabelle b und c (S. 337) entnommen werden.

c) Bestimmung der Gesamtzuckermenge (Glucose, Maltose und Dextrine) als Glucose durch Reduktion der invertierten Lösung mittels Fehlingscher Lösung.

Die Inversion wird nach R. Sachsse wie folgt ausgeführt: 200 *ccm* der Ausgangslösung werden in einem 500 *ccm*-Meßkolben mit 20 *ccm* 25%iger Salzsäure 3 Stunden im siedenden Wasserbad erhitzt, abgekühlt, mit starker Natronlauge neutralisiert und mit destilliertem Wasser auf genau 500 *ccm* aufgefüllt.

Zur Reduktion werden 25 *ccm* Fehlingsche Lösung I und 25 *ccm* Fehlingsche Lösung II kalt gemischt und mit 25 *ccm* Inversionslösung versetzt. Weiter wird genau nach der Vorschrift b) gearbeitet.

III. Auswertung der Analysen.

1. Der Permanganatwert, welcher bei der Bestimmung unter a) erhalten wurde, wird in der Tabelle a aufgesucht und der entsprechende Zuckerwert auf 100 *g* angewendete Substanz umgerechnet (= a).

2. Der Permanganatwert, welcher bei der Bestimmung unter b) erhalten wurde, wird in der Tabelle „b und c" aufgesucht und der entsprechende Zuckerwert auf 100 *g* angewendete Substanz umgerechnet (= b).

3. Der Permanganatwert, welcher bei der Bestimmung unter c) erhalten wurde, wird in der Tabelle „b und c" aufgesucht und der entsprechende Zuckerwert auf 100 *g* angewendete Substanz umgerechnet (= c).

Die weitere Auswertung geht dann in einfacher Weise wie folgt vor sich:

In 100 *g* angewendeter Substanz sind enthalten:

g Glucose = a
g Maltose = 2 (b — a)
g Dextrine = 0,9 (a + c — 2 b).

Beispiel.

Als Beispiel für eine Zuckeranalyse nach der beschriebenen Methode geben wir die Untersuchung einer zu Heilnahrungen bestimmten Zuckermischung (ZM) des Handels an:

Lösung von 5,000 *g* ZM zu genau 500 *ccm* Lösung.

a) Reduktion von 10 *ccm* Kupfersulfatlösung (Fehling I) + 20 *ccm* Natriumacetatlösung durch 10 *ccm* Zuckerlösung + 10 *ccm* Wasser.

Verbrauch: 20,05 *ccm* 0,1 n-$KMnO_4$-Lösung.

Tabelle a: 20,05 *ccm* 0,1 n-$KMnO_4$-Lösung entsprechen 88,9 + 0,55 (interpoliert) = 89,45 *mg* Zucker.

Umrechnung auf 100 *g* Substanz:

89,45 *mg* in 0,1 *g* Substanz
89,45 *g* in 100 *g* Substanz.

a = 89,45.

b) Reduktion von 25 *ccm* Fehlingsche Lösung I + 25 *ccm* Fehlingsche Lösung II durch 10 *ccm* Zuckerlösung + 15 *ccm* Wasser.

Verbrauch: 28,5 *ccm* 0,1 n-$KMnO_4$-Lösung.

Tabelle b und c: 28,5 *ccm* 0,1 n-$KMnO_4$-Lösung entsprechen 88,69 + 1,61 = 90,30 *mg* Zucker.

Tabelle b und c
für Fehlingsche Lösung.

0,1 n-$KMnO_4$-Lösung *ccm*	Glucose *mg*	0,1 n-$KMnO_4$-Lösung *ccm*	Glucose *mg*	0,1 n-$KMnO_4$-Lösung *ccm*	Glucose *mg*	Zehntel	
10	30,64	20	62,89	30	95,14		
11	33,86	21	66,11	31	98,36		
						0,05	0,16
12	37,09	22	69,34	32	101,59	0,1	0,32
						0,2	0,65
13	40,31	23	72,56	33	104,81	0,3	0,97
						0,4	1,29
14	43,54	24	75,79	34	108,04	0,5	1,61
						0,6	1,94
15	46,76	25	79,02	35	111,27	0,7	2,26
						0,8	2,58
16	49,99	26	82,24	36	114,49	0,9	2,90
17	53,21	27	85,47	37	117,71		
18	56,44	28	88,69	38	120,94		
19	59,66	29	91,91	39	124,16		

Umrechnung auf 100 *g* Substanz:

90,30 *mg* in 0,1 *g* Substanz
90,30 *g* in 100 *g* Substanz.
b = 90,30.

c) 200 *ccm* obiger Zuckerlösung, Inversion, Neutralisation und Auffüllung auf genau 500 *ccm*.

Reduktion 25 *ccm* Fehlingsche Lösung I + 25 *ccm* Fehlingsche Lösung II durch 25 *ccm* Inversionslösung.

Verbrauch: 29,2 *ccm* 0,1 n-$KnMO_4$-Lösung.

Tabelle b und c: 91,91 + 0,65 =

92,56 *mg* Zucker in 0,1 *g* Substanz.
92,56 *g* Zucker in 100 *g* Substanz.
c = 92,56.

100 *g* Substanz enthalten demnach:

g Glucose = a = 89,45 *g* in 100 *g* Zucker
g Maltose = 2 (b—a) = 2 (90,3 — 89,45) = 1,70 *g* in 100 *g* Zucker
g Dextrine = 0,9 (a + c — 2b) = 0,9 (89,45 + 92,56 — 180,6) = 1,27 *g* in 100 *g* Zucker.

Außerdem wurden in dem Präparat ZM noch das Wasser und die Asche bestimmt. Das Gesamtergebnis ist folgendes:

Glucose	89,45 *g*	in 100 *g* Substanz
Maltose	1,70 „	„ „ „
Dextrine	1,27 „	„ „ „
Wasser	7,11 „	„ „ „
Asche	0,05 „	„ „ „
Insgesamt	99,58 *g*	analytisch erfaßt

Zur Potentiometrie mittels mehrerer in Serie geschalteter Elektrodenpaare.

Von

Leopold Wolf.

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.

[Eingegangen am 10. Oktober 1936.]

Vor einiger Zeit beschrieben L. Szebellédy und J. Jónás[1]) in dieser Zeitschrift einen neuen Kunstgriff für die Ausführung potentiometrischer Maßanalysen: Durch Verwendung eines geeignet konstruierten Titriergefäßes kann der Elektrolyt für jeden Reagenszusatz durch Kippen leicht in drei gegeneinander isolierte Anteile geteilt werden, deren jeder mit einem von drei gleich beschaffenen, entsprechend angeordenten Elektrodenpaaren (AgCl/Ag) eine elektrolytische Zelle bildet. Die somit zur Verfügung stehenden drei Zellen von jeweils genügend genau gleicher Spannung sind in Serie geschaltet; an das Gitter des verwendeten einfachen Röhrenvoltmeters gelangt damit jeweils die dreifache Spannung, und dementsprechend sind auch die im Anodenkreis zur Messung kommenden Ströme ins Dreifache übersetzt. Man ist hierdurch in der Lage, auch eines der relativ unempfindlichen, aber billigen Milli-Ampèremeter, z. B. das bekannte Mavometer, mit Erfolg als Anzeigeinstrument im Anodenkreis des einstufigen Röhrenvoltmeters zu verwenden.

Die durch dieses Verfahren zweifellos ermöglichte Kostenersparnis dürfte heutzutage — auch bei Benutzung eines einfachen Röhrengeräts — allerdings kaum mehr ins Gewicht fallen, da einerseits äußerst preiswürdige Galvanometer von 10^{-6} bis 10^{-7} A Empfindlichkeit je Skalenteil bei hundertteiliger Skala im Handel erhältlich sind, und

[1]) Diese Ztschrft. **104**, 271 (1936).

andererseits das bequeme und rasche unmittelbare „Auf Sprung Titriern" bei dieser Arbeitsweise ja entfällt. Gleichwohl aber wird der Kunstgriff von Szebellédy und Jonas für Analysen und Demonstrationen vielfach von Nutzen sein, nicht zuletzt im Bereich der Verwendbarkeit bimetallischer Elektrodenpaare, d. h. dort, wo an sich bereits das am einfachsten zu handhabende und am leichtesten zugängliche Elektrodenmaterial für potentiometrische Zwecke zur Verwendung gelangt.

Abb. 52.

Abb. 53.

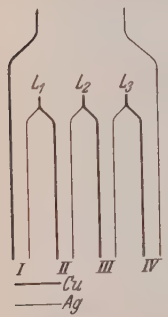
Aus diesem Anlaß möge im folgenden eine Variante dieses Multiplikatorprinzips beschrieben werden, die von dem Verfasser gelegentlich einer Untersuchung über die Anwendung und das Verhalten passivierbarer Metalle in bimetallischen Elektrodenpaaren[1]) an Hand des Elektrodenpaares Cu//Ag für argentometrische Titrationen benutzt worden ist.

Das zu Halogen-, insbesondere Chlorbestimmungen verwendete Elektrodensystem, bestehend aus vier gleichen Einzelpaaren Cu//Ag, ist in Form eines Rührers ausgebildet worden. Die Gesamtanordnung der Elektrodenkombination im Rührstativ zeigt Abb. 52, während man aus Abb. 53 die Einzelheiten der verschiedenen Zellen, insbesondere auch

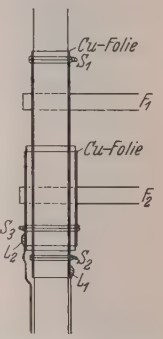
[1]) Journ. f. prakt. Chem. **147**, 133 (1936).

die kollektorartig ausgeführte Spannungsabführung nach dem Röhrenvoltmeter ersehen kann.

Beschreibung: An den im Rührerfutter des Motors sitzenden, etwa 12 *cm* langen, kräftigen Glasstab sind, bestehend aus schwächerem Glasstab, vier Schenkel angeschmolzen, parallel und symmetrisch zur Rührachse im gegenseitigen Abstand von etwa 1 *cm* und von etwa 10 bis 12 *cm* Länge. Jeder der vier Schenkel dieses Rührers trägt am unteren Ende ein winziges Schälchen (abgesprengte Böden kleiner Probiergläschen) mit einem Fassungsvermögen von etwa 0,15 *ccm*. In jedes dieser Schälchen taucht ein Elektrodenpaar Cu//Ag, d. h. ein blanker Silberdraht (etwa 0,25 *mm* dick) und ein lackisolierter, am Ende auf kurzer Strecke (1 *mm*) von der Lackschicht befreiter oder einfach schräg abgeschnittener Kupferdraht (etwa 0,5 *mm* dick). Praktischerweise wird das Ende des Silberdrahts zu einer Öse gebogen, in deren Mitte die Kupferelektrode liegt. An jedem der vier Schenkel sind die beiden Elektrodendrähte in möglichst straffen Windungen emporgeführt; dicht oberhalb der Gabelung, je von Elektrodenpaar I nach II, von II nach III und von III nach IV, werden Silber- und Kupferdraht miteinander verlötet, gegeneinander isoliert und mittels Isolierbands, Isolierleinwand und zweier gut verdrillter Drahtschlaufen gehörig am Rührerschaft festgelegt. Der Kupferdraht von Elektrodenpaar I und der Silberdraht von Elektrodenpaar IV führen an den zur Spannungsabnahme vorgesehenen Kollektor. Es entsteht auf diese Weise das in Abb. 54 schematisch gezeichnete Seriensystem von vier Elektrodenpaaren mit den drei Lötstellen L_1, L_2, L_3.



Drahtführung im Elektrodensystem.
Abb. 54.



Spannungsabnahme (Kollektor)
Abb. 55.

Der Kollektor wird nach Abb. 55 auf einfachste Weise folgendermaßen hergestellt: Auf den Rührerschaft wird an gewünschter Stelle zunächst eine Lage Kupferfolie in einer Länge von etwa 3,5 *cm* straff aufgewickelt und mittels zweier Drahtschlaufen S_1 und S_2 (Enden verdrillt und verlötet) festgelegt. Die obere Hälfte der Kupferfolie dient als Gleit- und Kontaktfläche der Abnahmefeder F_1; die untere Hälfte wird in doppelter Lage zunächst mit Isolierleinwand, alsdann mit einer zweiten, etwas schmäleren Lage Kupferfolie überwickelt. Diese zweite Lage Kupferfolie wird samt der isolierenden Zwischenschicht durch die Drahtschlaufe S_3 auf der unteren Kupferfolie festgehalten und dient als Gleit- und Kontaktfläche für die Abnahmefeder F_2. Die zum Elektrodensystem führenden

Zuleitungen (Kupfer- und Silberdraht) sind auf den unteren, etwas vorstehenden Rändern beider Kontaktflächen aufgelötet (L_1, L_2).

Die beschriebene rührerartige Durchbildung des Elektrodensystems, insbesondere die bequeme kollektorartige Spannungsabnahme ist leicht auf andere Elektrodensysteme übertragbar und hat sich bei den Arbeiten des Verfassers auch für die gewöhnlichen elektrometrischen Titrationen mit einem einzigen Elektrodenpaar bestens bewährt. Man ist bei diesem Verfahren in der Bedienung von Becherglas und Bürette von Elektroden und Meßgerät völlig unabhängig.

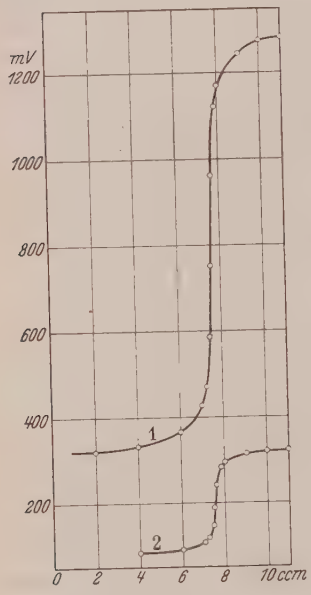
Arbeitsweise. Die Elektrodenzusammenstellung Cu//Ag, worin das Kupfer, in Gegenwart von Kupfer-Ion, als Bezugselektrode fungiert, wurde in der kürzlich von mir beschriebenen Weise[1]) zu Halogenbestimmungen benutzt. Mittels der oben beschriebenen Anordnung erfolgt eine Titration in der nachstehenden Weise: Während des Zufließens der Maßlösung besorgt der Elektrodenrührer, der zweckmäßig durch einen Taster ein- und ausgeschaltet wird, ein kräftiges Rühren. Nach jedem Reagenszusatz und Abschaltung des Rührers wird der auf einer geeigneten Unterlage (Holzbrettchen) stehende Titrierbecher durch Fortnahme der Unterlage vom Rührer abgesetzt. Jedes der vier am Rührer befindlichen, mit einem Elektrodenpaar ausgerüsteten Schälchen schöpft hierbei von der Lösung, und die vier in Serie geschalteten, gegeneinander isolierten Zellen geben das Vierfache der der jeweiligen Konzentration des Elektrolyten entsprechenden Spannung an das Röhrenvoltmeter ab[2]). Von dem ordnungsgemäßen Funktionieren des Elektrodensystems kann man sich überzeugen, indem man die vom Galvanometer angezeigten Spannungen bei eintauchendem und abgesetztem Rührer miteinander vergleicht (was bei Verwendung des Mavometers allerdings nur in grober Annäherung möglich ist). Bei abgesetztem Rührer ergibt sich jeweils mit praktisch genügender Genauigkeit die viermal größere Spannung als bei eintauchendem Rührer, bezw. als bei Verwendung eines einzigen Elektrodenpaares.

Als Beispiel für die Arbeitsweise des aus vier in Serie geschalteten Elektrodenpaaren bestehenden Rührers diene das Diagramm in Abb. 56 (S. 342).

Die Titrationen wurden mittels eines Zwillingsröhrenvoltmeters nach W. Hiltner[3]) in Verbindung mit einem Mavometer durchgeführt. Der

[1]) a. a. O. Anm. 2). [2]) Es wurde gelegentlich versucht, den Rührer unter Fortfall der Schöpfschälchen in einfachster Weise dergestalt zu benutzen, daß, mittels dünnerer Elektrodendrähte, die EMK der vier in Serie geschalteten Tropfen gemessen wurde, die in diesem Fall beim Absetzen des Titrierbechers an den vier Glasstäbchen hängen bleiben. Ein stabiles und zuverlässiges Arbeiten ist auf diese Weise jedoch nicht gelungen. — [3]) Chem. Fabrik **6**, 111 (1933); vergl. diese Ztschrft. **95**, 49 (1933).

Spannung des Normalelements von 1018 mV entsprach bei dieser Kombination ein Ausschlag von 15,6 Skalenteilen der 75teiligen Skala am Mavometer, d. h. 1^0 = rund 65,2 mV. Hiernach würde also, in der von Szebellédy und Jonas erläuterten Weise, die Chlorbestimmung mittels eines einzigen Elektrodenpaares, bei dem der Potentialzuwachs je 0,1 *ccm* im Potentialsprung nur rund 50 mV, d. h. weniger als 1^0, betragen würde, undurchführbar sein. Durch die Vervierfachung des Potentials dagegen, läßt sich die Titration auch mit dem für ein einziges Elektrodenpaar zu unempfindlichen Mavometer sicher durchführen.



1 Potentialtitrationskurve mit vier in Serie geschalteten Elektrodenpaaren Cu//Ag.
2 Kurve mit Einzelpaar Cu//Ag (mit Mavometer nicht durchführbar).

Abb. 56.

Es möge bemerkt werden, daß die Potentialgleichheit der Elektrodenpaare untereinander, wenn zwar praktisch erwünscht, so theoretisch doch keinesfalls erforderlich ist. Wichtig in theoretischer Hinsicht ist, daß der Potentialgang aller in Serie verwendeten Einzelpaare symbat und konzentrationsrichtig verläuft. Dies wird von Bedeutung, wenn man an die Serienschaltung von Elektrodenpaaren mit nicht konstanter, sondern mit unabhängig vom Potentialsprung der Indikatorelektrode, stetig veränderlichen Bezugselektroden denkt. Dieser Fall liegt, streng genommen, bei dem hier besprochenen bimetallischen Elektrodenpaar Cu//Ag bereits vor, lediglich in der speziellen für alle vier Paare gleichen Weise, wodurch die glatte Vervierfachung des Potentials zustande kommt; ein Allgemeinfall dieser Art ist bei der Verwendung passivierbarer Metalle als Bezugselektroden in bimetallischen Elektrodenpaaren (z. B. Cr//Ag) gegeben.

Leipzig, den 9. Oktober 1936.

Zum Nachweis von Mangano-Ion.

Von

N. A. Tananaeff[1]).

Analytisches Laboratorium des Kiewer Industrie-Instituts.

[Eingegangen am 8. Juni 1936.]

Der Nachweis von Mangano-Ion läßt sich leicht dadurch erbringen, daß es mit Brom oder Chlor in alkalischer Lösung zu Permanganat-Ion oxydiert wird entsprechend der Gleichung[2]):

$2\,Mn^{\cdot\cdot} + 5\,Br_2\,(5\,Cl_2) + 16\,OH' = 2\,MnO_4' + 10\,Br'\,(10\,Cl') + 8\,H_2O$,

jedoch tritt die Reaktion beim Kochen nur in Gegenwart von Cupri-Ion als Katalysator ein.

Als Beweis hierfür dient der Umstand, daß völlig reine Manganosalze sich nicht nach obiger Gleichung oxydieren lassen.

Zur praktischen Ausführung der genannten Reaktion neutralisiert man die zu untersuchende Lösung mit Lauge bis zum Eintreten einer sichtbaren Trübung, setzt 1 Tropfen einer Kupfersulfatlösung und im Überschuß Natriumhypobromit (oder besser Hypochlorit) zu, kocht auf und läßt den Niederschlag sich absetzen. Falls Mangano-Ion zugegen war, tritt die Permanganatfärbung auf. Diese sehr empfindliche Reaktion gelingt auch in Gegenwart aller anderen Kationen[3]) und wird schon seit Jahren in unserem Laboratorium angewendet.

Der Nachteil dieser Reaktion liegt aber darin, daß die intensive Färbung, die man auch bei Gegenwart geringer Mengen Mangano-Ion erhält, kein Urteil über die vorhandene Menge Mangan gestattet.

Es wäre daher eine Fällung als Dioxyd vorzuziehen, damit man aus dem Niederschlag einen Schluß auf die vorhandene Menge Mangan ziehen kann. Selbstverständlich dürfte dabei kein anderes Ion durch Verfärbung (Nickel, Kobalt, Kupfer) oder durch Bildung eines braunen oder schwarzen Niederschlags (Silber- und Kupferoxyd) den Mangannachweis störend beeinflussen. Es lag die Annahme nahe, daß die Einwirkung von Natriumsuperoxyd auf den Mangancyanidkomplex diesen Bedingungen am besten entsprechen würde. Nach den gemachten Erfahrungen ist der Mangancyanidkomplex am wenigsten widerstandsfähig; da er schon, besonders in verdünnten Lösungen, beim Kochen unter Abscheidung von Manganohydroxyd zerfällt, so muß er auch bei Einwirkung von Natriumsuperoxyd um so leichter das Dioxyd bilden. Die Cyanidkomplexe aller übrigen

[1]) Aus dem Russischen übersetzt von W. Dehio. — [2]) H. Kämmerer [Ber. Deutsch. Chem. Ges. **4**, 218 (1871); vergl. diese Ztschrft. **10**, 464 (1871)] und G. Denigès [vergl. diese Ztschrft. **31**, 316 (1892)] berichten, daß bei der Oxydation mit Brom in alkalischer Lösung $Mn^{\cdot\cdot}$-Ion zu MnO_2 und teils zu MnO_4'-Ion oxydiert wird. — [3]) Bildet sich zu viel Chromat-Ion, welches durch seine Farbe stört, so setzt man Bariumchlorid zu.

Kationen besitzen dagegen eine bedeutend größere Widerstandsfähigkeit. Behandelt man demnach die zu untersuchende Lösung mit einem Überschuß von Kaliumcyanid und Natriumsuperoxyd, so kann das Auftreten eines dunkelbraunen Niederschlags nur bei Anwesenheit von Mangano-Ion erfolgen. Diese Voraussetzung wurde auch durch verschiedene Versuche bestätigt.

Aluminium-Ion bildet bei Einwirkung von Kaliumcyanid eine weiße Fällung von Hydroxyd, welche sich bei Zugabe von Natriumsuperoxyd wieder auflöst.

Chromi-Ion wird durch Kaliumcyanid als grünes Hydroxyd gefällt, welches vom Natriumsuperoxyd zu gelbem Chromat-Ion oxydiert wird.

Kobalto-Ion bildet mit Kaliumcyanid eine Komplexverbindung, die in verhältnismäßig starker Konzentration eine kirschrote Lösung gibt, welche bei Verdünnung gelb wird. Diese Komplexverbindung wird durch Natriumsuperoxyd nicht zerlegt, nimmt aber eine gelbe, dem Chromat-Ion analoge Färbung an.

Nickelo-Ion erhält sich ebenso wie Kobalt, und die bei der Reaktion erhaltene Färbung entsprach der Farbe einer Chromatlösung mit orangefarbiger Tönung.

Ebenso wie Kobalt verhält sich auch Kupfer, das eine hellgelbe Lösung gibt.

$Ag^{\cdot}$ und $Hg^{\cdot\cdot}$ geben farblose Lösungen, und ihre Cyanidkomplexverbindungen werden durch Natriumsuperoxyd nicht zerlegt.

Mercuro-Ion gibt einen schwarzen Niederschlag von metallischem Quecksilber, der beim Kochen auf Zusatz von Natriumsuperoxyd verschwindet.

Blei-Ion gibt einen weißen Niederschlag, der sich anfangs durch Natriumsuperoxyd bräunt, dann aber verschwindet. Zuletzt erhält man eine farblose Lösung.

Wismut gibt einen weißen Niederschlag, der bei gleichzeitiger Gegenwart von Mangan schwarzblau wird.

Mangano-Ion gibt, nach Zugabe eines Überschusses von Kaliumcyanid und Natriumsuperoxyd, einen reichlichen dunkelbraunen Niederschlag.

Bei Anwesenheit genügend großer Mengen von Ammoniumsalzen bildet sich kein Mangandioxyd; fügt man aber Formaldehyd im Überschuß zu, so fällt sofort der Niederschlag aus, selbst wenn nur sehr geringe Mengen Mangan in der Lösung zugegen sind.

Aus dem oben Gesagten ersieht man, daß nur das Mangano-Ion bei der beschriebenen Behandlung einen dunkelbraunen Niederschlag gibt. Bei seinem Nachweis sind aber folgende zwei Punkte zu beachten:

1. Bei Anwendung eines zu großen Überschusses von Kaliumcyanid verringert sich die Empfindlichkeit der Reaktion und die Bedingungen

zur Fällung als Dioxyd verschlechtern sich. Dieses wird verständlich, wenn man bedenkt, daß bei der Formulierung der Unbeständigkeitskonstante $\left(K_{Unb.} = \frac{(Mn^{\cdot\cdot})(CN')^6}{[Mn(CN)_6''''']}\right)$ das Cyan-Ion in die sechste Potenz übergeht, und daher schon eine geringe Erhöhung des Überschusses an Cyan-Ion die Konzentration des Mangano-Ions herabgedrückt. Man darf daher beim Nachweis des Mangano-Ions an Natriumsuperoxyd nicht sparen und muß es in kleinen Mengen zugeben, sowie die Lösung zum Kochen erhitzen. Hat man absichtlich einen großen Überschuß Kaliumcyanid zugegeben, so muß man länger, etwa 1 Minute, kochen. Sind nur Spuren von Mangan zugegen, so läßt sich dieses oft erst mehrere Minuten nach Beendigung der Reaktion nachweisen, wenn der zuerst fein ausfallende Niederschlag sich zu Flocken zusammenballt. Die Reaktion ist überhaupt nicht sehr empfindlich, da sich nur 0,1 *mg* in 4 *ccm* der zu untersuchenden Lösung nachweisen läßt.

2. Ferri-Ion erfordert, im Vergleich zu den anderen Kationen, einen größeren Überschuß an Kaliumcyanid zur Bildung von Ferricyan-Ion, wodurch nicht nur viel Kaliumcyanid verbraucht, sondern auch der Nachweis von Mangano-Ion erschwert wird.

Hat man es daher mit solchen Objekten, wie Stahl, Gußeisen u. a. zu tun, die hauptsächlich Eisen enthalten, so muß man vorher das Ferri-Ion aus der Lösung entfernen, was am besten mit Hilfe von Zinkschlamm geschieht. Bei der Entfernung des Eisens nach dieser Methode läßt sich das Mangano-Ion im Filtrat ohne vorherige Behandlung mit Kaliumcyanid nachweisen, es sei denn, daß der seltene Fall eintritt, daß das zu prüfende Objekt auch noch Kobalt und Kupfer enthält.

Die Anwendung von Magnesiumhydroxyd ist nicht zulässig, da es nicht nur das Eisen, sondern auch das Mangan ausfällt. Auch die Wirkung von Zinkhydroxyd ist schädlich, und man muß sowohl einen größeren Überschuß davon, als auch besonders eine längere Einwirkung, verbunden mit einer allmählichen Erwärmung bis zum Kochen, vermeiden. Wenn auch die Löslichkeit der Hydroxyde von Zink und Mangan fast dieselbe ist, und auch das Manganohydroxyd etwas leichter löslich ist,

$$(Lp[Mn(OH)_2] = 4 \cdot 10^{-14}\ ^{1});\ Lp[Zn(OH)_2] = 1{,}8 \cdot 10^{-14}\ ^{2})),$$

[1]) W. Herz, Ztschrft. f. anorg. Chem. **22**, 279, 283 (1900); O. Sackur und E. Fritzmann, Ztschrft. f. Elektrochem. **15**, 842 (1909). — [2]) W. Herz, Ztschrft. f. anorg. Chem. **23**, 222, 227 (1900); H. Th. St. Britton [Journ. of Chem. Soc. (London) **127**, 2118 (1925); vergl. diese Ztschrft. **78**, 134 (1929)] gibt für $Mn(OH)_2$ als Lp $= 1{,}3 \cdot 10^{-14}$ an, J. Smrž [Rec. Trav. chim. Pays-Bas **44**, 590 (1925)] für $Zn(OH)_2$ als Lp $= 0{,}5 \cdot 10^{-16}$, jedoch geben H. Remy und A. Kuhlmann [diese Ztschrft. **65**, 172 (1924/25)] dafür als Lp an $= 1{,}8$ bis $2{,}1 \cdot 10^{-13}$. Aus diesen Angaben könnte man schließen, daß $Zn(OH)_2$ löslicher ist als $Mn(OH)_2$, jedoch bestätigte sich diese Schlußfolgerung nicht bei den Arbeiten im Laboratorium für qualitative Analyse.

so ist doch das Gleichgewicht: $Zn(OH)_2 + Mn^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Mn(OH)_2 + Zn^{\cdot\cdot}$ möglich, und damit auch die Ausfällung einer bestimmten Menge Manganohydroxyd.

Ein ähnliches Gleichgewicht habe ich bei Arbeiten im Laboratorium für qualitative Analyse bei der Untersuchung einer Reihe von Hydroxyden zusammen mit Herrn Lewtschenko festgestellt:

$$Mg(OH)_2 > Ni(OH)_2 > AgOH > Cu(OH)_2 > Pb(OH)_2 > Cd(OH)_2 > > Mn(OH)_2 > Zn(OH)_2 > Co(OH)_3 > Al(OH)_3 > Be(OH)_2 > BiO(OH) > > MnO(OH) > Fe(OH)_3.$$

Dabei konnte auch nachgewiesen werden, daß sogar die benachbarten Glieder der Reihe imstande waren, sich gegenseitig aus den Lösungen der entsprechenden Salze bei längerer Einwirkung und beim Kochen auszufällen.

Aus dem Gesagten ergibt sich folgender Analysengang zum Nachweis von Mangano-Ion: Von der zu untersuchenden Lösung (erhalten durch Auflösen einer Salzmischung oder von Erzen oder Legierungen) neutralisiert man 2—3 *ccm* mit Lauge bis zum Auftreten einer schwachen Trübung und setzt Kaliumcyanidlösung in geringem Überschuß zu. Einige sich bildende Niederschläge (Cyanide von Eisen, Nickel, Kobalt, Zink, Mangan, Quecksilber, Silber, Cadmium und Kupfer) gehen dabei, je nach Zugabe der Cyanidlösung, allmählich in Lösung. Die in der Kaliumcyanidlösung unlöslichen Niederschläge (Hydroxyde von Aluminium, Chrom, Blei und Wismut) dienen als Zeichen dafür, daß genügend Kaliumcyanidlösung zugesetzt worden ist. Nun setzt man in kleinen Anteilen Natriumsuperoxyd hinzu und kocht auf. Aluminium und Chromihydroxyd lösen sich dabei schnell; Bleihydroxyd bildet zuerst Bleidioxyd, das danach in Lösung geht. Es verbleibt nur unlösliches Wismuthydroxyd, auf welchem sich das Mangandioxyd reliefartig absetzt. Ist in der Lösung vorwiegend Wismut vorhanden, so empfiehlt es sich, die Lösung nach Zugabe der Kaliumcyanidlösung zu filtrieren und die Manganbestimmung im Filtrat auszuführen.

Behandelt man Legierungen, die Zinn oder Antimon enthalten, mit Salpetersäure, so bilden sich unlösliche Niederschläge von Metazinn- und Metaantimonsäure, die jedoch im allgemeinen die Reaktion nicht stören, denn in ihrer Gegenwart kann man noch 0,1 *mg* Mangano-Ion nachweisen.

Stähle und Gußeisen löst man in Säure, neutralisiert die Lösung, setzt Zinkhydroxyd in geringem Überschuß hinzu, schüttelt gut durch, erhitzt schnell bis zum Kochen und filtriert.

Ist mit der Gegenwart von Kobalt (Kupfer) nicht zu rechnen, so kann man das Mangano-Ion auch direkt mit Natriumsuperoxyd nachweisen, andernfalls setzt man zuerst Kaliumcyanidlösung zu.

Der Mangannachweis läßt sich beim Vorhandensein anderer Kationen in 5—10 Minuten ausführen, wenn die Zeit für die Herstellung der zu untersuchenden Lösung nicht eingerechnet wird.

Zusammenfassung.

1. Mangano-Ion läßt sich als Dioxyd nachweisen, wenn man seine Lösung mit einem Überschuß von Kaliumcyanidlösung und darauf mit Natriumsuperoxyd behandelt.

2. In Stählen und Gußeisen ist es zweckmäßig, das Ferri-Ion vorher als Hydroxyd durch Behandlung mit Zinkhydroxyd zu entfernen.

3. Die beschriebene Reaktion gestattet den Nachweis von Mangano-Ion in 4 *ccm* einer 0,001 n-Lösung, d. h. von etwa 0,1 *mg* Mangan, berechnet als metallisches Mangan.

4. Der beschriebene Nachweis kann in der fertigen Lösung in 5 bis 10 Minuten ausgeführt werden.

Zur potentiometrischen Titration von Kalium.

Von

Iw. Tananajew und E. Djaparidze.

[Eingegangen am 18. Juli 1936.]

Versuche zur potentiometrischen Titration von Kalium wurden erst vor kurzer Zeit aufgenommen. A. Rauch[1]) benutzte hierzu die Schwerlöslichkeit des Doppelsalzes Calcium-Kalium-Ferrocyanid in verdünntem Alkohol. Einer von uns[2]) konnte zeigen, daß $K_2CaFe(CN)_6$ sich auch unter anderen Bedingungen abscheidet. C. del Fresno und J. Vazquez[3]) benutzten dasselbe Prinzip zur Titration von Rubidium und Caesium.

In Anbetracht dessen, daß die Eigenschaft, gemischte Ferrocyanide zu geben, vielen Metallen gemeinsam ist, versuchten wir zur Bestimmung des Kaliums auch andere Systeme heranzuziehen. Das experimentelle Material[4]) läßt zwei Reihen von Salzen des Typs $Me_2Fe(CN)_6$ und $Me_2'MeFe(CN)_6$ erkennen, wo Me'- einwertige und Me- zweiwertige Ionen bedeuten. Es existieren übrigens noch andere Typen von komplizierterer Zusammensetzung. In der Regel bekommt man Niederschläge des Typs $Me_2Fe(CN)_6$ bei Reaktionen mit $Na_4Fe(CN)_6$ oder $Li_4Fe(CN)_6$, und $K_2MeFe(CN)_6$ mit $K_4Fe(CN)_6$. Bei der potentiometrischen Untersuchung äußert sich der Unterschied in der Zusammensetzung des Niederschlags

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **160**, 77 (1927); vergl. diese Ztschrft. **72**, 56 (1927). — [2]) Iw. Tananajew, Ztschrft. f. anorg. Chem. **172**, 403 (1928). — [3]) Ztschrft. f. Elektrochem. **33**, 149 (1927). — [4]) I. M. Kolthoff, Die Maßanalyse, I, S. 191 (1927). R. Abegg, Handbuch der Anorganischen Chemie, IV, Abt. 3, S. 517 (1932).

in der Lage des Äquivalenzpunktes, was von uns auch zur Grundlage der vorliegenden Arbeit gemacht wurde.

Methodik der Arbeit.

Die Methodik der Arbeit ist in allen unten angeführten Systemen die gleiche. Ein bestimmtes Volumen einer Lösung von $Na_4Fe(CN)_6$ oder $Li_4Fe(CN)_6$ wurde mit der Lösung eines Schwermetallsalzes titriert. Darauf wurde eine ebensolche Titration in Gegenwart eines Überschusses an KCl ausgeführt. Dabei trat der Sprung an einem anderen Punkt auf. Die Differenz im Volumen zwischen der ersten [$Me_2Fe(CN)_6$] und der zweiten [$K_2MeFe(CN)_6$] Titration stellt die sogenannte „Kapazität" des gegebenen Systems gegenüber Kalium vor. Die Größe der Kapazität gibt einen Begriff von der Menge Kalium, die bei dem gegebenen Volumen Ferrocyanidlösung bestimmt werden kann. Theoretisch muß sich das zur zweiten Titration benötigte Volumen auf die Hälfte verringern, praktisch wird eine solche Kapazität aber nicht erreicht, in der Regel ist der Äquivalenzpunkt für $Me_2Fe(CN)_6$ nach der Seite von $K_2MeFe(CN)_6$ verschoben, wahrscheinlich infolge Verunreinigung von $Na_4Fe(CN)_6$ und $Li_4Fe(CN)_6$ durch Kalium-Ionen[1]). Der zweite Äquivalenzpunkt für $K_2MeFe(CN)_6$ ist nach der Seite von $Me_2Fe(CN)_6$[2]) verschoben. Außerdem ist bei der Titration von Natriumferrocyanid die Kapazität bedeutend kleiner als bei der Titration des Lithiumsalzes. Die letztere ist in einigen Fällen nahe der theoretischen, daher kann $Li_4Fe(CN)_6$ mit größerem Erfolg benutzt werden. Nach Auffinden der beiden (äußeren) Äquivalenzpunkte wurden der Lösung von $Na_4Fe(CN)_6$ oder $Li_4Fe(CN)_6$ 3, 6, 9 und 12 *ccm* 0,1 m-KCl-Lösung zugesetzt. Bei der Titration war die Lage des Äquivalenzpunktes eine andere. Die auf diese Weise erhaltenen Werte wurden auf einer Kurve aufgetragen, die bei der Titration einer Lösung von $Li_4Fe(CN)_6$ in Gegenwart der zu bestimmenden, Kalium-Ionen enthaltenden Lösung benutzt werden kann. Die Kaliummenge darf die Grenzen der Kapazität des gegebenen Systems nicht überschreiten.

Das System $Zn^{\cdot\cdot} + K^{\cdot} + Fe(CN)_6^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$.

Die Differenz der Volumina $ZnSO_4$-Lösung, die bei der Titration von $Li_4Fe(CN)_6$ in Abwesenheit und in Gegenwart von Kalium-Ionen verbraucht werden, ist so gering (geringe Kapazität), daß die Reaktion zur Titration von Kalium nicht benutzt werden kann.

Das System $Cd^{\cdot\cdot} + K^{\cdot} + Fe(CN)_6^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$.

Bei der Titration von 30 *ccm* etwa 0,05 m-$Na_4Fe(CN)_6$-Lösung wurden verbraucht: 25,90 *ccm* $CdCl_2$-Lösung, in Anwesenheit eines

[1]) Die Lösungen von $Na_4Fe(CN)_6$ und $Li_4Fe(CN)_6$ wurden aus $Pb_2Fe(CN)_6$ durch Einwirkung von Na_2CO_3 oder Li_2CO_3-Lösungen auf dieses dargestellt. — [2]) Der $K_2MeFe(CN)_6$ entsprechende Endpunkt wurde in allen untersuchten Fällen nicht genau erreicht.

Überschusses an KCl 20,70 *ccm*. Die Kapazität beträgt 5,20 *ccm* statt der theoretischen 12,95 *ccm*. Bei der Titration des Lithiumsalzes sind die Ergebnisse besser.

Tabelle I.

Volumen der $Li_4Fe(CN)_6$-Lösung *ccm*	Zugesetzt 0,1 m-KCl-Lösung *ccm*	Verbraucht $CdCl_2$-Lösung *ccm*	Differenz der Volumina $CdCl_2$-Lösung *ccm*
30,00	—	38,20	0,00
„	3,00	35,30	2,90
„	6,00	32,60	2,70
„	9,00	30,50	2,10
„	12,00	28,30	2,20
„	15,00	26,20	2,10
„	Überschuß	21,20	17,00 (Kapazität)

Die Titration des Kaliums ist also möglich, wenn man eine empirische Kurve benutzt. Die Differenz der je 3 *ccm* KCl-Lösung entsprechenden Volumina $CdCl_2$-Lösung fällt fortschreitend mit dem Anwachsen der Kaliummenge und erreicht — selbst bei kleinen Mengen KCl-Lösung — nicht das stöchiometrisch berechnete Volumen.

Das System $Co^{\cdot\cdot} + K^{\cdot} + Fe(CN)_6^{\prime\prime\prime\prime}$.

In Anbetracht der Mannigfaltigkeit der Formen gemischter Ferrocyanide des Kobalts wurden exakte Werte nicht erhalten. Doch ist der allgemeine Charakter der Erscheinung derselbe wie beim Cadmium. Einen praktischen Wert für die quantitative Titration hat das System nicht. Die Reaktion: $Co_2Fe(CN)_6 + 2\,K^{\cdot} \longrightarrow Co^{\cdot\cdot} + K_2CoFe(CN)_6$[1]) verläuft sehr anschaulich, wenn man der hellblau gefärbten Mischung sehr verdünnter Lösungen von $Co(NO_3)_2$ und $Li_4Fe(CN)_6$ [bei Überschuß an $Li_4Fe(CN)_6$ bis zur Solbildung] Kalium-Ionen zusetzt, wobei die hellblaue Farbe verschwindet. Die hellblaue Lösung wird am besten unter Erwärmung hergestellt. Unter bestimmten Bedingungen ist die Empfindlichkeit dieser qualitativen Reaktion auf Kalium recht groß (0,00004 *g*).

Das System $Ni^{\cdot\cdot} + K^{\cdot} + Fe(CN)_6^{\prime\prime\prime\prime}$.

Für 30,00 *ccm* 0,0430 m-$Na_4Fe(CN)_6$-Lösung wurden 30,30 *ccm* 0,0585 m-$NiSO_4$-Lösung verbraucht; in Anwesenheit eines Überschusses an KCl-Lösung 25,00 *ccm*. Die Kapazität ist sehr gering.

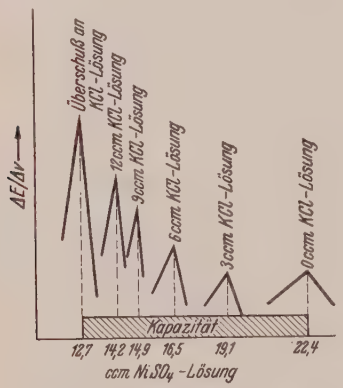
Für 15 *ccm* 0,0460 m-$Li_4Fe(CN)_6$-Lösung wurden verbraucht: 22,4 *ccm* $NiSO_4$-Lösung, in Anwesenheit eines Überschusses an KCl

[1]) Es ist natürlich auch eine andere Zusammensetzung des Kaliumsalzes möglich.

12,70 *ccm*. Die Kapazität ist 9,70 *ccm*, anstatt der theoretischen 11,20 *ccm*. Die Titration des Lithiumsalzes mit $NiSO_4$ kann deshalb für die Titration von Kalium als verwendbar gelten (siehe die Kurve Abb. 57).

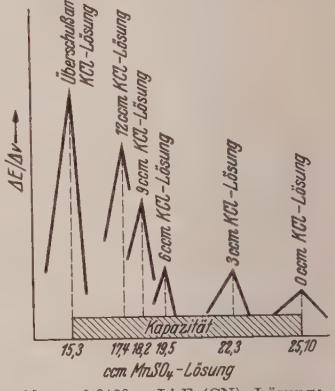
Das System $Mn^{\cdot\cdot} + K^{\cdot} + Fe(CN)_6^{''''}$.

30,00 *ccm* $Na_4Fe(CN)_6$-Lösung verbrauchten 33,10 *ccm* 0,0415 m-$MnSO_4$-Lösung und 28,40 *ccm* in Anwesenheit eines Überschusses an Kalium. Für die Bestimmung des Kaliums ist das System untauglich. Die Titration mit $Li_4Fe(CN)_6$ gibt bedeutend bessere Resultate (siehe die Kurve Abb. 58).



15 *ccm* 0,0460 m-$Li_4Fe(CN)_6$-Lösung; 0,0585 m-$NiSO_4$-Lösung; 0,1 m-KCl-Lösung.

Abb. 57.



30 *ccm* 0,0460 m-$Li_4Fe(CN)_6$-Lösung; 0,0415 m-$MnSO_4$-Lösung; 0,1 m-KCl-Lösung.

Abb. 58.

Tabelle II.

Volumen der 0,0460 m-$Li_4Fe(CN)_6$-Lösung *ccm*	Zugesetzt 0,1 m-KCl-Lösung *ccm*	Verbraucht 0,0415 m-$MnSO_4$-Lösung *ccm*	Differenz der Volumina $MnSO_4$-Lösung *ccm*	Abstand zwischen den Äquivalenzpunkten *ccm*
15,00	—	25,10	—	—
„	3,00	22,30	2,80	2,80
„	6,00	19,50	2,80	5,60
„	9,00	18,20	1,30	6,90
„	12,00	17,40	0,80	7,70
„	Überschuß	15,30	—	9,80 (Kapazität)

Bei kleinen Volumen KCl-Lösung entspricht die Differenz der Volumina $MnSO_4$-Lösung beinahe der stöchiometrischen. Wie auch in fast allen untersuchten Systemen verringert sich diese Differenz mit einem Ansteigen der Kaliummenge. Dasselbe kann auch von dem Sprung

gesagt werden, daß er um so größer ist, je mehr Kalium die Lösung enthält, und daß er in Abwesenheit von Kalium sehr gering ist.

Die Werte der Tabelle II wurden auf eine Kurve aufgetragen (siehe die Kurve Abb. 59), mit deren Hilfe Kontrollbestimmungen durchgeführt werden konnten. Die Ergebnisse sind in der Tabelle III zusammengestellt.

Tabelle III.

Anzahl *ccm* 0,1 m-KCl-Lösung	Aus der Kurve gefunden
5,0	5,0
9,0	8,8
11,0	10,8

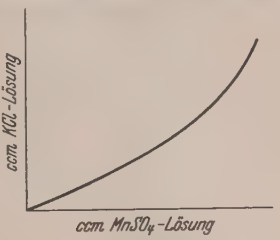


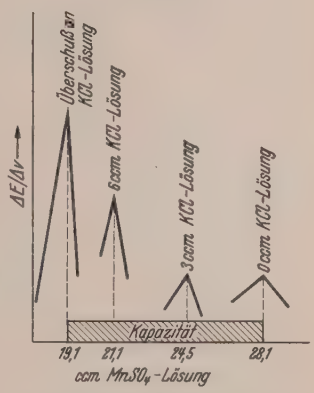
Abb. 59.

Einzelne Versuche wurden zur Titration großer Mengen Kalium angesetzt, wozu konzentriertere Lösungen von $Li_4Fe(CN)_6$ und $MnSO_4$ benutzt wurden (siehe die Kurve Abb. 60).

Wie aus der Tabelle IV ersichtlich ist, können unter den oben genannten Bedingungen bis zu 30 *ccm* 0,1 m-KCl-Lösung titriert werden. 45 *ccm* KCl-Lösung liegen schon außerhalb der Kapazität. Es muß bemerkt werden, daß in diesem Fall die Differenz der Volumina $MnSO_4$-Lösung 3,6 *ccm*, hervorgerufen durch Zusatz von 15 *ccm* KCl-Lösung, streng der Gleichung

$$Mn_2Fe(CN)_6 + 2K^{\cdot} \rightarrow K_2MnFe(CN)_6 + Mn^{\cdot\cdot}$$

entspricht.



15 *ccm* 0,25 m-$Li_4Fe(CN)_6$-Lösung; 0,2230 m-$MnSO_4$-Lösung; 0,5 m-KCl-Lösung.

Abb. 60.

Die zweite Differenz (3,40 *ccm*) liegt nahe der stöchiometrischen.

Tabelle IV.

Volumen der 0,2500 m-$Li_4Fe(CN)_6$-Lösung *ccm*	Zugesetzt KCl-Lösung berechnet auf 0,1 m-Lösung *ccm*	Verbraucht 0,2230 m-$MnSO_4$-Lösung *ccm*	Differenz der Volumina $MnSO_4$-Lösung *ccm*	Abstand zwischen den Äquivalenzpunkten *ccm*
15,00	—	28,10	—	—
„	15,00	24,50	3,60	3,60
„	30,00	21,10	3,40	7,00
„	45,00	19,10	2,00	9,00
„	Überschuß	19,10	0,00	9,00 (Kapazität)

Zusammenfassung.

Es wird eine Methode zur direkten potentiometrischen Titration von Kalium-Ionen unter Benutzung der Systeme $Zn^{\cdot\cdot}$ ($Cd^{\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$) + $K^{\cdot}$ + $Fe(CN)_6^{''''}$ beschrieben. Praktische Bedeutung können die Systeme, die $Cd^{\cdot\cdot}$-, $Ni^{\cdot\cdot}$- und $Mn^{\cdot\cdot}$-Ionen einschließen, haben. Die Methode gründet sich auf die verschiedene Lage der Äquivalenzpunkte bei der Titration von $Li_4Fe(CN)_6$ mit der Lösung eines Schwermetallsalzes in Abwesenheit und in Gegenwart von Kalium-Ionen. Die Berechnung erfolgt mit Hilfe einer empirisch aufgezeichneten Kurve.

Die Arbeit wird zur Untersuchung anderer Systeme fortgesetzt.

Tiflis. Chemisches Institut der Akademie der Wissenschaften der U. d. S. S. R.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

A. Schleicher.

Quantitative Spektralanalyse[1]. Bei aller Fülle und Mannigfaltigkeit der Arbeiten steht nach wie vor die Genauigkeit der Spektralanalysen im Vordergrund des Interesses, da ja von ihr die Entscheidung über die Brauchbarkeit eines Verfahrens abhängig ist. Hier ist nun in erster Linie eine Arbeit von H. Kaiser[2] zu erwähnen, die eine eingehendere Besprechung verdient. Schicken wir voraus, daß man unter Genauigkeit eines Verfahrens den Prozentsatz des zu bestimmenden Bestandteils ansieht, den man in es hineinbringt und aus ihm wieder zurückerhält. Dabei bringt man jenen Bestandteil selbstverständlich möglichst 100%ig rein hinein und errechnet bei der Auswage der erhaltenen chemischen Verbindung jenen Prozentsatz aus den Atomgewichten.

Jede chemische Analyse greift also auf das Molekül, das Element in reiner Form zurück, und es ist nur zu selbstverständlich, daß auch die physikalischen Methoden auf dieses und seine Größe zurückgreifen müssen, wenn sie chemisch verwendet werden wollen.

War man bei den anfänglichen Bearbeitungen spektralanalytischer Verfahren nun zumeist sehr stolz, daß man die von chemischer Seite angegebenen Werte physikalisch wieder fand, so zeigten sich doch bald unerklärliche Diskrepanzen, und es entstanden Zweifel, ob die zur Verfügung stehenden Eichsubstanzen geeignet waren, oder die chemischen Verfahren der Gehaltsangabe genau genug seien. So entstand im wesentlichen die weitere Frage: wie genau arbeiten denn die spektralanalytischen Verfahren an sich? Dieser Frage nun ist H. Kaiser nachgegangen, nicht ohne zum Schluß auch die Frage zu streifen, wie man sich physikalisch von der Genauigkeit der chemischen Angabe überzeugen kann.

---

[1]) Fortsetzung, vergl. diese Ztschrft. **106**, 193 (1936). — [2]) Ztschrft. f. techn. Phys. **17**, 227 (1936).

Der zitierten Arbeit geht eine andere von H. Kaiser[1]) voraus, aus welcher hier folgendes bemerkt sei: In Betracht kommen nur die zufälligen Fehler, da die systematischen nur durch strenge Nachprüfung des Verfahrens und den Vergleich mit anderen gewonnen werden können. Der Zweck der Fehlerrechnung ist es also, ein Urteil über die Brauchbarkeit und die Zuverlässigkeit zu gewinnen. Diese wird zahlenmäßig durch eine Güteziffer festgelegt, aus der dann eine Voraussage über die Meßgenauigkeit gemacht werden kann. Die begrifflich einwandfreie Festlegung der Güteziffer erfolgt mit Hilfe der statistischen Fehlertheorie, also aus der Wahrscheinlichkeitsrechnung. Die Güteziffer folgt aus der Angabe der Häufigkeit, mit welcher bei einer sehr großen Zahl gleichartiger Messungen derselben Größe Abweichungen einzelner Meßwerte vom Durchschnitt aller Messungen vorkommen, die einen bestimmten Betrag erreichen. Diese Häufigkeit ist bei den meisten physikalischen Messungen durch das Gaußsche Fehlergesetz gegeben, und zwar durch den „mittleren Fehler" m, dessen Verteilung bekannt ist. Dieser beträgt 1 m bei 31,73% der Messungen, 0,67 m bei 50,00, $\sqrt{2}$ m bei 15,73, 2 m bei 4,55, 2,58 m bei 1,00, 3 m bei 0,27 und 4 m bei 0,006% der Messungen. Für die Größe von m wird eine Formel angegeben, so daß sie leicht berechnet werden kann. „Ein Maß für die Zuverlässigkeit von m ist der mittlere Fehler des mittleren Fehlers", für den ebenfalls eine einfache Formel gegeben wird. Er ist die Wurzel aus der Streuung. Besteht nun in einem besonderen Fall nicht die Möglichkeit, an einem Probestück genügend viele Messungen derselben Art vorzunehmen, etwa weil es verbraucht wird oder nicht haltbar ist, gibt es aber Probestücke derselben Art, jedoch anderer Größe des zu messenden Wertes, so kann man gleichwohl die Messungen aller verwerten und aus ihnen die Güteziffer m errechnen.

Endlich gibt das Fehlerfortpflanzungsgesetz die Möglichkeit, den m-Wert einer Größe f zu ermitteln, die eine Funktion verschiedener anderer Größen ist.

Die Aufgabe der von H. Kaiser und seinen Mitarbeitern durchgeführten Messungen bestanden 1. in der sachgemäßen Anwendung der Fehlerrechnung und 2. in der Beantwortung der Frage, welche Beiträge die einzelnen Meßgeräte und die einzelnen Schritte des Meßverfahrens zum mittleren Fehler der ganzen Messung liefern. Somit unterscheidet sich seine Arbeit grundsätzlich von derjenigen von G. Scheibe und A. Schöntag[2]), da in dieser auch diejenigen Einflüsse besprochen werden, welche bei willkürlichen Änderungen auftreten. Hier jedoch wurde ein einmal festgelegtes Verfahren streng innegehalten, ohne Rücksicht darauf, ob es selbst das günstigste ist.

Das Verfahren wurde an Bleilegierungen durchgeführt, wie es auch bei H. Schubert und K. Cruse[3]) und anderen geschah, beschränkte sich aber nicht auf diese. Die Auswertung erfolgte mittels des objektiven

[1]) Grundriß der Fehlertheorie, Ztschrft. f. techn. Phys. **17**, 219 (1936). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **104**, 201 (1936). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **106**, 193 (1936).

Photometers durch Messung der Schwärzungsunterschiede einer Linie des Grundstoffes (Pb) und einer solchen des Zusatzes (Sn, Sb, Cd). Die Δ S-Werte ergeben mit denjenigen der zugehörigen Konzentration k im rechtwinkeligen Koordinatenkreuz eine Gerade mit einer Neigung von 45^0.

Die Einzelheiten der Arbeitsvorschrift werden genau angegeben, und es folgt nun die Fehleruntersuchung. Sie betrifft 1. die Fehlerverteilung, 2. die Fehlergröße, 3. den Einfluß der Eichung und 4. die vier Fehlergruppen.

Zu 1 wurden von 63 Aufnahmen einer Pb-Sb-Legierung auf einer Platte die Δ S-Werte von Pb 2628 und Sb 2598 notiert und in ein Koordinatensystem Δ S und Nummer des Spektrums eingetragen. In der Höhe des Durchschnittswertes wird eine Parallele zur Abszisse gezogen; sie gibt den Nullpunkt für die Skala des relativen Fehlers (rechte Ordinate), ausgedrückt in % Sb. Der mittlere Fehler $\pm 1{,}2\%$ dieser Skala — die Einheit derselben ist ja aus der Beziehung Δ S/k gleich konstant gegeben — umfaßt in dem ganzen „Kollektiv" von Meßwerten in der Tat nahezu 31,7% der 63 Werte. Ermittelt man den mittleren Fehler des Durchschnittes bei den ersten 4, 10, 25 und den 63 Einzelmessungen, so beträgt er 0,56, 0,36, 0,22 und 0,14%. Da sich auch der Durchschnitt bei wachsender Zahl der Einzelmessungen rasch dem endgültigen Wert nähert, erscheint es nicht lohnend, ihn aus wesentlich mehr als 10 Einzelmessungen zu ermitteln.

Eine einigermaßen genaue Errechnung des mittleren Fehlers aus 10 Einzelmessungen dagegen ist, wie am angezogenen Beispiel an Hand einer Kurve gezeigt wird, nicht möglich. Selbst bei 63 Messungen ist er noch um einige Hundertstel seines Betrages unsicher, doch reicht diese Genauigkeit für praktische Zwecke aus.

Daß die Fehlerverteilung bei spektralanalytischen Messungen mit guter Annäherung durch ein Gaußsches Gesetz dargestellt werden kann, wird an 33 weiteren Reihenmessungen der obigen Art gezeigt und in einer Tabelle veranschaulicht. Die dabei zugrunde gelegte Annahme, daß der Durchschnittswert mit genügender Genauigkeit gleich dem „wahren Wert" sei, wird hierdurch gerechtfertigt; hiermit wird auch praktisch der Beweis geliefert, daß der mittlere Fehler als Güteziffer zur Beurteilung der Zuverlässigkeit spektralanalytischer Verfahren dienen kann und diese mit m vollständig bezeichnet ist. Im Original findet sich an Stelle der „Zuverlässigkeit" das Wort „Genauigkeit"; da jedoch der Chemiker gewohnt ist, die Genauigkeit seiner Resultate auf die Größe des Moleküls zu beziehen, wurde hier der Ausdruck aus der Aufgabenstellung[1]) gewählt.

Zu 2. Über die Größen der Fehler aus den untersuchten Reihen gibt eine Tabelle Aufschluß. Sie zeigt die chemisch ermittelten, wechselnden Gehalte an Sn, Sb und Cd, die Zahl der Spektren, die m-Werte von Δ S, die m-Werte des %-Gehaltes, den jeweils größten Fehler und die m-Werte einzelner Gruppen. Es zeigt sich gute Übereinstimmung, selbst

[1]) H. Kaiser, a. a. O. S. 219, s. o.

bei stark schwankenden Gehalten und auch dann, wenn von den einzelnen Proben nur wenige Aufnahmen gemacht werden konnten. Die Untersuchung ist aber hier noch nicht ganz abgeschlossen.

Zu 3. Zu einer spektralanalytischen Gehaltsbestimmung gehört auch die Feststellung der Eichlinie, bezw. ihrer Steigung. Aus der Gleichung einer Geraden und dem Fehlerfortpflanzungsgesetz ergibt sich, daß der mittlere Fehler dann am kleinsten ist, wenn die Meßwerte der unbekannten Probe in der Mitte zwischen denen zweier Eichproben liegen. Aus den Messungen ergibt sich der mittlere Fehler für die Blei-Zinnlegierungen zu 2%, für Cd zu 5%, bei größerer Zahl der Einzelmessungen kann er auf 1% herabgedrückt werden. Größenordnungsmäßig liegen die aus den Arbeiten von G. Scheibe, E. F. Linström und O. Schnettler[1]) errechenbaren mittleren Fehler auf gleicher Höhe.

Zu 4. Die zweite hier gestellte Aufgabe umfaßt die Fehlergruppen, d. h. den Beitrag der einzelnen Geräte und Verfahren zum mittleren Fehler. Es werden vier Gruppen unterschieden: die Ausmeß-, die Platten-, die Funken- und die Probenfehler.

Auch hier wird der mittlere Fehler in ΔS formal auf den relativen Fehler der Gehaltsangabe umgerechnet. Ihre Quadratsumme ergibt nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz den Gesamtfehler. Dabei wird wie folgt verfahren: erst wird der Fehler der 1., sodann der der 1. und 2. Gruppe ermittelt, aus ihnen ergibt sich der von der 2. allein. Ähnlich wird mit der 3. und 4. Gruppe verfahren.

Der Ausmeßfehler des Spektrallinienphotometers beträgt für die Schwärzung $S = 1{,}0$ den m-(S)-Wert 0,0003, für ΔS 0,00043 und somit $m = 0{,}1\%$. Bei geringerer Sorgfalt der Ablesung 0,3% und bei linienreicheren Spektren (0,02 *mm* Spaltbreite und Silbereosinplatte) z. B. für Fe 0,4%. Auch in dieser Größe ist er gegenüber den anderen Fehlereinflüssen bedeutungslos. Systematische Fehler, z. B. durch Streulicht, sind praktisch ohne Bedeutung oder können ausgeschaltet werden.

Der Plattenfehler wurde mit Hilfe einer Quecksilberlampe bestimmt, welche an Stelle des Funkens trat und somit die Fehler des Funkens und der Probe ausschaltete. Gemessen wurde der Schwärzungsunterschied der Linien 2467 und 2447 ÅE mit einem Abstand von 1,5 *mm* auf der Platte. Durch eine mehrteilige Blende wurden 2 oder mehr Spektren von je 1 *mm* Höhe gleichzeitig aufgenommen. So konnte nicht nur der Schwärzungsunterschied der beiden Linien in einem Spektrum, sondern auch der Unterschied an einer der Linien in zwei gleichzeitig aufgenommenen Spektren bestimmt werden. An 15 Platten aus verschiedenen Paketen mit verschiedenen Emulsionsnummern und verschiedener Sorte wurde festgestellt, daß merkbare Schwankungen nicht auftreten und die mittleren Fehler fast gleich sind. Jede dieser Platten enthielt 40 und mehr Spektren. Aus ihnen errechnet sich für 410 Spektren ein Wert von 0,85% für m. Aus ihm und dem Ausmeßfehler von 0,2% errechnet sich der Fehler für die Platte selbst zu 0,83%.

[1]) Ztschrft. f. angew. Chem. **44**, 145 (1931); vergl. diese Ztschrft. **86**, 456 (1931).

Es ergeben sich weitere Eigenschaften aus den gemachten Beobachtungen, welche zeigen, daß die Abweichungen vom Mittelwert nicht völlig regellos erfolgen, sondern vielfach denselben Gang haben. Innerhalb kleinerer Gebiete sind die Platteneigenschaften annähernd gleich und ändern sich nur langsam. Die Messungen bestätigen die Regel, daß man die Linien, deren Schwärzung man auswerten will, möglichst nahe beieinander auswählen soll. Der mittlere Plattenfehler ist dann proportional 1 zur Wurzel aus der Plattenfläche. Er steigt von 0,7% bei einem Linienabstand von 3 *mm* annähernd linear mit dem Abstand auf 1,4% bei 12 *mm*. Bei 9 *mm* Abstand war der größte mittlere Plattenfehler 1,2%, bei 12 *mm* kam auf einer von vielen ausgemessenen Platten ein solcher von 2,1% vor. Haben somit zwei Analysenlinien einen Abstand von 10 *mm*, so lohnt es sich, ein Hilfsspektrum mit einem Abstand der Hilfslinien unter 4 *mm* zu verwenden. Vergleiche Walther Gerlachs substituiertes Hilfsspektrum oder die von G. Scheibe[1]) und von F. Twyman[2]) eingeführten Einrichtungen. Da jedoch bei den meisten Spektralanalysen der Plattenfehler gegenüber sonstigen Fehlerbeiträgen klein ist, lohnt sich ein solches Vorgehen allgemein noch nicht.

Die Bestimmung der Funken- und Probenfehler erfolgt vorläufig nur mittelbar, da z. B. die Bestimmung des Funkenfehlers, die Kenntnis, bezw. Konstanz des Probefehlers und vice versa voraussetzt. Man ist also auf Abschätzungen aus dem Gesamtfehler angewiesen, gelangt dann aber auch nur zu Maximalwerten. Ist so der mittlere Gesamtfehler z. B. 1,12% und der Probenfehler konstant, so läßt sich nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz aus der Summe der beiden ersten Fehlergruppen von 0,85% das Maximum des Funkenfehlers zu 0,73% berechnen. Hat in einem anderen Fall der Gesamtfehler den Wert 1,7% und wird der Funkenfehler als konstant angesehen, so ist der Höchstwert des Probenfehlers 1,47%, während er für den ersteren Wert des Gesamtfehlers 1,28% beträgt. Für bestimmte Proben der Pb-Sb-Legierungen konnte der Probenfehler als konstant, sein mittlerer Fehler also gleich Null angesehen werden. Daraus ergaben sich dann insgesamt folgende Werte für die anderen Proben: Ausmeßfehler 0,2%, Plattenfehler 0,83%, Funkenfehler 0,73% und Probenfehler 1,28%. Daraus folgt der Gesamtfehler zu 1,7%.

Den Chemiker und Metallkundler interessiert hier insbesondere der Probenfehler, da er die Gleich- oder Ungleichmäßigkeit der Probe angibt. Daher sei hier auch über die weiteren Versuche über die Gleichmäßigkeit der Proben berichtet. Es wurden 4 Proben einer Pb-Sn-Legierung auf 4 Platten aus einem Paket spektrographisch aufgenommen und dann die Schwärzungswerte je einer Probe von den 4 Platten zu einem Kollektiv zusammengefaßt. In den ΔS-Werten zeigte sich alsdann keinerlei Unterbrechung oder Verschiebung beim Übergang von einer Platte zur anderen, was für deren Gleichmäßigkeit spricht, dagegen trat bei 2 Proben deutlich ein Gang auf, welcher auf eine allmähliche Änderung der Zusammen-

[1]) Physikalische Methoden der analytischen Chemie I (1933). — [2]) Trans. opt. Soc. **33**, 176 (1931/32); vergl. diese Ztschrft. **99**, 48 (1934).

setzung schließen läßt. Sie ist, wie aus der Verteilung der Aufnahmen auf die einzelnen Platten hervorgeht, auch nicht auf eine Änderung der Entladungsbedingungen zurückzuführen und auch nicht auf eine durch die Verdampfung bedingte Änderung der abgefunkten Oberfläche der Proben, da diese, wie bei allen hier erwähnten Versuchen, jedesmal sorgfältig erneuert wurde. Auch in den mittleren Fehlern kommt dies deutlich zum Ausdruck.

Schließlich wurden auch die Anregungsbedingungen geändert, um einen Einblick in ihre Wirkung auf den mittleren Fehler zu gewinnen. Die Messungen erfolgten an einigen Fixierungspaaren, und es zeigte sich, daß die Änderung der Selbstinduktion einen wesentlichen Einfluß ausübt, ohne daß ihm auch das Analysenpaar unterliegt. Bezüglich der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden.

Auf die Ausführungen des Schlußwortes über noch vorzunehmende und bereits in Angriff genommene Arbeiten wird hier mit Rücksicht auf den zur Verfügung stehenden Raum nicht eingegangen. Man gewinnt den Eindruck, daß hier noch ebenso interessante wie wichtige Ergebnisse zu erwarten sind.

Das geschilderte Verfahren gestattet jedenfalls, Arbeitsvorschriften für die quantitative Analyse auszuarbeiten und nachzuprüfen, ohne daß Proben mit genau bekanntem Gehalt vorhanden sein müssen. Allerdings kann man dann die Steigung der Eichlinie nicht genau feststellen. Zur Bestimmung des wahren Gehaltes ist man jedoch nach wie vor auf Eichproben genau bekannter Zusammensetzung angewiesen. In der Zuverlässigkeit der Bestimmung kleiner Konzentrationen ist aber das spektrographische Verfahren offenbar den chemischen überlegen.

Zur Gewinnung guter Eichproben gibt es zwei Wege, einmal die sorgfältige Herstellung von Legierungen und zum andern den Vergleich von spektrographisch einwandfreien Proben im gelösten Zustand mit Vergleichslösungen bekannten Gehaltes.

Fast gleichzeitig wie die Arbeit von Kaiser erscheint eine weitere, und zwar aus dem Laboratorium von G. Scheibe, zusammen mit A. Rivas[1]) über eine neue Methode der quantitativen Emissionspektralanalyse, die zugleich auch als Mikromethode verwendbar ist. Sie ist in mehr als einer Beziehung zu der Kaiserschen Arbeit von Interesse. Ausgehend von den eigenen früheren Arbeiten[2]) über die physikalischen Ursachen der Fehler bei der Untersuchung von Legierungen gelangen die beiden Autoren zu dem Eindruck, daß die Methode des Abfunkens gewissermaßen an zu hoher Konzentration des Materials im Funken kranke. Scheibe und Rivas erstreben die Zuführung des Materials in geringerer Konzentration, wie dies durch Zerstäuben und Einführen in die Flamme nach H. Lundegårdh[3]) möglich ist. Halten wir aber gleich hier den Unterschied zu den Gedankengängen von H. Kaiser

[1]) Angew. Chem. **49**, 443 (1936). — [2]) G. Scheibe und A. Schöntag, Arch. f. Eisenhüttenwesen **8**, 533 (1934/35); vergl. diese Ztschrft. **104**, 204 (1936). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **106**, 198 (1936).

fest. Dieser schlägt vor, zunächst die Gleichmäßigkeit der Beschaffenheit der Probe zu ermitteln, diese dann in Lösung zu bringen und deren Gehalt spektrographisch zu bestimmen, wohingegen Scheibe das Vorhandensein der Ungleichmäßigkeiten von vorneherein durch Auflösen umgeht und die Lösung spektrographisch untersucht. Er beschreitet damit gleich den Weg der chemischen Analyse und kann so auch von einer größeren Materialmenge ausgehen und gleich ihr die Gefügebestandteile summieren. Somit kann er sich auch leichter auf deren Angaben beziehen. Auf diese Weise gleicht er die sonst auftretenden Unterschiede der beiden Verfahren aus.

Das Problem der spektrographischen Untersuchung von Lösungen findet in der Verwendung spektralreiner Kohlen eine sehr naheliegende Behandlung. Durch Eintretenlassen in diese wird zunächst die erwünschte Verdünnung im Funken erreicht, es werden örtliche Verschiedenheiten ausgeglichen, man kann optimale Konzentrationen verwenden, günstige Zusätze machen und man vermeidet Anreicherungen sowie Schmelzen der Elektroden.

Von der Durchführung des Verfahrens sei hier lediglich erwähnt, daß nur Hundertstel *ccm* der Flüssigkeit zur Verdampfung kommen, welche in der Kohle schnell eintrocknen. Die Einzelheiten der im übrigen sehr einfachen Ausführung wird man im Original nachlesen. Die erhaltenen Linien werden mit Hilfe des thermoelektrischen Photometers ausgewertet, und zwar nach dem Ausschlagverhältnis der Linien von Grund- und Zusatzsubstanz. Dabei zeigte sich die interessante Tatsache, daß die Änderung dieses Verhältnisses eine gute Reproduzierbarkeit besitzt, so daß sich auf ihr die quantitative Aussage aufbauen läßt. Daraus ergeben sich zwei Verfahren hierzu. Einmal interpoliert man eine unbekannte Lösung zwischen zwei oder besser drei bekannten jeweils bei den gleichen Abfunkzeiten, und zwar erfolgt die Interpolation bei größeren Unterschieden am besten graphisch. Zum anderen bildet man das Mittel einer Reihe aufeinanderfolgender Aufnahmen derselben Konzentration und interpoliert mit den gemittelten Werten oder führt die Mittelung mit Hilfe einer einzelnen Aufnahme durch, so daß die Belichtungszeit der Summe der einzelnen Aufnahmen entspricht. Hierbei spielt aber der Plattenfehler eine größere Rolle als bei dem anderen Weg, und ist daher für genauere Analysen eines der beiden ersteren Verfahren vorzuziehen.

Die Arbeitsweise wird an Hand einiger tabellarisch zusammengestellter Meßergebnisse an Systemen Mg/Al, Cr/Fe und Al/Fe dargestellt. Es ergeben sich Fehlerwerte, die kaum über 2% liegen; die Fehlerverteilung wird angegeben, und es werden die Resultate der einzelnen Tabellen besprochen.

Nachdem im Vorhergehenden von erfreulichen Fortschritten der Spektralanalyse berichtet werden konnte, so soll doch auch eine ernste Mahnung nicht unterlassen werden. Es liegt in der Natur der Spektralanalyse als eines Grenzgebietes, daß sich auf ihm nicht nur Chemiker, sondern auch Physiker betätigen. Die umfassende Anwendbarkeit der

Spektralanalyse bringt es aber mit sich, daß auch Spezialisten der genannten beiden großen Wissensgebiete sich mit ihr beschäftigen. So sehen wir Mineralogen und Bergleute, Hüttenmänner und Metallkundler, aber auch Botaniker, Biologen und Mediziner als Mitarbeiter. So erfreulich das ist, so sehr läuft aber diese Betätigung Gefahr, einer sachgemäßen Kritik nicht standhalten zu können, und es kommen dann Arbeiten heraus, die nicht ganz auf der gewünschten Höhe stehen. So teilen J. van Calker und A. Pittoni[1]) Versuche zur elektrolytischen Anreicherung von Arsen in biologischen Flüssigkeiten[2]) mit, die zu Bedenken Anlaß geben. Zwar wird das Ziel der Versuche, eine Anreicherung, erreicht, aber ihr Grad nur angedeutet und der Vorgang falsch erläutert.

Das Verfahren erfolgt so, daß eine dünnwandige, 20—50 *ccm* fassende poröse Tonzelle mit der arsenhaltigen organischen, durch einige Tropfen Salzsäure angesäuerten Flüssigkeit gefüllt wird. Sie steht oder hängt in einer etwa 100 *ccm* fassenden, zur Hälfte mit 6%iger wäßriger Natriumacetatlösung gefüllten Schale. In beide Gefäße werden Platindrähte als Elektroden eingeführt. 220 Volt Gleichspannung werden so angelegt, daß der Draht in dem Toncylinder Anode wird. Die Stromstärke wird durch einen Widerstand auf 0,05 Amp. einreguliert. Die Spannung an den Elektroden beträgt 11 Volt. Während der Elektrolyse wandert das Wasser mit einem großen Teil der darin gelösten Salze von der Anodenseite zur Kathodenseite, während das Arsen an der Anodenseite zurückbleibt. Die Flüssigkeit an der Kathodenseite verfärbt sich durch die von der Anode dorthin wandernden Stoffe, während die Lösung an der Anode entfärbt wird und sich dauernd vermindert. Aus dem Verhältnis der Anfangsmenge zu dem nach Abschalten der Elektrolyse an der Anode übrigbleibenden Rest läßt sich der Anreicherungsgrad leicht ersehen. Der Vorteil des Verfahrens gegenüber dem des Eindampfens besteht darin, daß eine fast reine Arsenlösung an der Anode zurückbleibt, während sonst alle übrigen Bestandteile mit angereichert werden und unter Umständen As durch Adsorption festhalten. Die Anodenlösung dient zur spektralanalytischen Untersuchung auf As.

Wie richtig erkannt wird, spielt sich hier eine Kombination von Elektrolyse und Elektroosmose ab, jedoch ist es höchstwahrscheinlich nicht so, daß man aus dem Mengenverhältnis vor und nach der Elektrolyse ohne weiteres auf die Anreicherung schließen kann, sondern es ist damit zu rechnen, daß As bei der langen Elektrolysendauer von 24, 48 und mehr Stunden als die anderen Salze schließlich auch durch die Porenwand diffundiert und an der Kathode elektrolytisch abgeschieden wird. In einem ihrer Versuche, bei welchem As-haltige Substanz auch dem Katholyt zugesetzt wurde, beobachteten die Verfasser, daß es „von der Kathodenseite zur Anode gewandert war". Auf jener waren nur noch geringe Spuren, auf dieser war Arsen noch deutlich nachweisbar. Der Irrtum, der hier vorliegt, besteht in der Verkennung der kathodischen

[1]) Biochem. Ztschrft. **286**, 297 (1936). — [2]) Urin, Blutserum u. a. m. mit etwa 0,01% As.

und bisher nie beobachteten anodischen Abscheidung des Arsens. Seine Verarmung im Katholyt beruht einmal in der Volumvermehrung und zum anderen in seiner Verflüchtigung als AsH_3.

Es ist also sehr wahrscheinlich, daß auch der ursprünglich As-freie Katholyt einen je nach Umständen kleineren oder größeren As-Gehalt aufweist, was allerdings nicht leicht zu beweisen ist, und daß ein Teil des gesamten Arsens als AsH_3 verschwindet. Dem gegenüber kann das Arsen im Anolyten verbleiben, da es dort zu $As(OH)_3$, bezw. $AsO(OH)_3$, oxydiert wird, wie ja auch die übrigen Veränderungen in dem Anolyten auf reichliche Oxydation schließen lassen.

Wir haben es also hier mit einer elektrochemischen Zerstörung organischer Substanzen und Vorbereitung zur As-Ermittlung zu tun; ob sie aber quantitativ ist, muß noch erwiesen werden. A. Schleicher.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

R. Fresenius. K. Schröder.

Literatur. H. Biltz, Qualitative Analyse unorganischer Substanzen, 13. und 14. Auflage. 64 Seiten. Verlag von Walter de Gruyter & Co., Berlin und Leipzig 1936. Preis geb. RM 3.20.

Auf das Erscheinen der 13. und 14. Auflage des bekannten Leitfadens von Heinrich Biltz weise ich besonders hin. Das Büchlein, dessen besondere Vorzüge an dieser Stelle[1]) beim Erscheinen der 11. und 12. Auflage hervorgehoben worden sind, wird sicherlich noch viele Studierende in die qualitative Analyse einführen und sie zum scharfen Beobachten und exakten Arbeiten erziehen.

R. Durrer, Erzeugung von Eisen und Stahl. 159 Seiten. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1936. Preis gebunden RM 11.—

Diese Schrift, die als Band 39 der von B. Rassow herausgegebenen „Technischen Fortschrittsberichte" erscheint, behandelt nicht nur die Fortschritte auf dem Gebiet der Erzeugung von Eisen und Stahl, sondern gibt eine kurze umfassende Schilderung des Eisenhüttenwesens, die alles Wesentliche klar hervorhebt und die großen Zusammenhänge erkennen läßt. Jedem Chemiker, der sich über das moderne Eisenhüttenwesen orientieren will, wird das Büchlein willkommen sein. R. Fresenius.

Nachweis und Bestimmung des Eisens. Colorimetrische Eisenbestimmung[2]). Über die Eisenbestimmung in Phosphoriten und Apatiten nach der colorimetrischen Methode mit Sulfosalicylsäure[3]) haben S. N. Rosanow, G. A. Markowa und E. A. Fedotowa[4]) Mitteilungen gemacht. Dieselben Verfasser haben sich mit demselben

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **76**, 289 (1829). — [2]) Fortsetzung des Berichtes in dieser Ztschrft. **105**, 448 (1936). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **105**, 448 (1936). — [4]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung **41**, 59 (1936).

Thema in einer Arbeit befaßt, die in einer russischen Zeitschrift[1]) erschienen ist und über die schon in dieser Zeitschrift berichtet worden ist. Da in diesem Bericht die wesentlichsten Ergebnisse der erst erwähnten Arbeit schon enthalten sind, so mag der Hinweis darauf genügen.

Vor kurzem wurde in dieser Zeitschrift über eine von B. S. Sharma[2]) mitgeteilte photochemische und colorimetrische Methode der Bestimmung äußerst geringer Eisenmengen berichtet. Die Erscheinungen, auf denen diese Methode beruht, daß minimale Eisenmengen[3]) in derzwei- oder dreiwertigen Stufe enthaltende konzentrierte wäßrige Rhodanammoniumlösungen bei Bestrahlung mit direktem Sonnenlicht oder künstlichem ultravioletttem Licht eine Rosa- oder Rotfärbung annehmen, die beim Stehen im Dunkeln wieder verschwindet, sind schon lange bekannt, und es findet sich im Schrifttum eine ganze Anzahl von Arbeiten, die sich bemühen, die Ursache dieser Erscheinungen festzustellen. Die einander widersprechenden Ergebnisse dieser Arbeiten haben B. S. Sharma[4]) bewogen, neue Versuche anzustellen, um die Ursachen des Auftretens der Färbung zu finden. Da die Rhodansalze des Handels meistens so viel Eisen enthalten, daß ihre konzentrierten wäßrigen Lösungen schon schwach rosa gefärbt sind, oder sich im Sonnenlicht rot oder rosa färben[5]), so ergab sich die Notwendigkeit, zunächst Rhodanpräparate herzustellen, die frei von Eisen waren oder wenigstens nur so wenig davon enthielten, daß sie bei Bestrahlung mit Sonnenlicht keine Färbung annahmen.

Dies gelang Sharma auf zwei Wegen. 1. Durch Einwirkung von Ammoniumcarbonat oder -sulfat auf Bariumrhodanid. Das letztere war hergestellt durch Behandlung von Rhodanammonium mit Bariumhydroxyd. 2. Durch Kochen einer ziemlich verdünnten Ammoniumrhodanidlösung mit Tierkohle, die vorher mit reiner Salzsäure gekocht und vor dem Gebrauch getrocknet worden war. Die konzentrierten Lösungen der so erhaltenen Salze färbten sich auch dann nicht, wenn sie mit reiner Salzsäure, Wasserstoffsuperoxyd oder Chlor behandelt werden, was sonst bei den Lösungen der Handelsmuster der Fall ist. Durch das Bogen- und das Funkenspektrum ließ sich aber noch Eisen in diesen Salzen nachweisen.

Wurden den wäßrigen Lösungen der gereinigten Präparate äußerst geringe Eisenmengen als FeII- oder FeIII-Salz oder als metallisches Eisen zugesetzt, so traten im Sonnenlicht wieder die Färbungen auf und der Verfasser fand die früher gemachten Angaben bezüglich der Proportionalität der Färbungsintensität, sowie der zum Verschwinden der Färbung im Dunkeln erforderlichen Zeit bestätigt. Er kommt durch seine Versuche, auf die im einzelnen hier nicht eingegangen werden kann, zu der Ansicht, daß das schnelle Verschwinden der Farbe im Dunkeln, beim Erhitzen oder bei Verdünnung, ihr Ausbleiben, wenn kein Sauerstoff zugegen ist und Eisenspuren fehlen, dartun, daß der Träger der

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **4**, 639 (1935); vergl. diese Ztschrft. **106**, 298 (1936). — [2]) Vergl. diese Ztschrift. **101**, 49 (1935). — [3]) Es handelt sich um die Größenordnung 10^{-11} bis etwa 10^{-10} g. — [4]) Journ. of Chem. Soc. (London) 1930, S. 308. — [5]) Vergl. diese Ztschrft **67**, 461 (1925/26).

Färbung ein lockerer Anlagerungskomplex von Sauerstoff an EisenII-rhodanid ist,

Das Verblassen der EisenIII-rhodanidfärbung bei Vorhandensein eines Rhodanüberschusses ist als eine bei der colorimetrischen Eisenbestimmung störende Erscheinung schon lange beobachtet worden[1]). Es wird durch Erhitzen beschleunigt[2]), aber auch durch Lichteinwirkung. Dies scheint der Beobachtung des Auftretens der Färbung im Sonnenlicht zu widersprechen; R. L. Liesegang[3]) war deshalb der Ansicht, daß das auch von ihm bei der Belichtung konzentrierter wäßriger Rhodanammoniumlösungen beobachtete Auftreten der Rotfärbung nicht auf Eisenspuren zurückgeführt werden kann. Es findet sich aber im Handbuch der Photographie von J. M. Eder[4]) die Angabe, daß Licht allein zwar die rote EisenIII-rhodanidlösung entfärbt, Licht in Gegenwart von Luft dagegen die Färbung wiederherzustellen vermag.

E. Kahane[5]), der sich besonders eingehend mit den Anomalien der Färbung der Alkalirhodanide und des EisenIII-rhodanides befaßt hat, kommt zu der Auffassung, daß die meisten ungewöhnlichen Färbungserscheinungen bei den Rhodaniden einerseits auf der Gegenwart von Eisenspuren, andererseits auf dem außerordentlich leichten Übergang des Eisens von der dreiwertigen in die zweiwertige Stufe und umgekehrt bei Vorhandensein eines großen Rhodanidüberschusses beruhen. Daß das Verschwinden der Färbung des EisenIII-rhodanides im Dunkeln auf der Reduktion zu EisenII-rhodanid beruht, ergibt sich aus dem Ausbleiben der Reaktion auf EisenIII mit Kalium-EisenII-cyanid, während Kalium-EisenIII-cyanid in den entfärbten, schwach sauren Lösungen den bekannten blauen Niederschlag liefert. Ein besonderer Versuch zeigte, daß eine 50%ige farblose, mit einigen Milligrammen von FeIII freiem Ferrosulfat versetzte NH_4CNS-Lösung im Dunkeln bei Luftzutritt mehrere Wochen gänzlich unverändert blieb. Direktes Sonnenlicht und ultraviolette Strahlen, Wasserstoffperoxyd, Chlorwasser und starke Säuren, wie Salzsäure oder Schwefelsäure riefen dagegen eine starke Rotfärbung hervor, die bei langem Stehen im Dunkeln wieder verschwand.

Das Auftreten der Rotfärbung im Sonnenlicht beruht nach Kahane auf der Oxydation des EisenII-rhodanides zu EisenIII-rhodanid durch den von den ultravioletten Strahlen aktivierten Luftsauerstoff. Kahane wird in dieser Auffassung bestärkt durch einen Versuch von Marshall Holmes[6]), der gezeigt hatte, daß eine durch Evakuieren im geschlossenen Rohr von Sauerstoff befreite wäßrige NH_4CNS-Lösung sich im direkten Sonnenlicht auch bei noch so langer Bestrahlung nicht färbte, während ein nicht von Luft befreiter Anteil der Lösung eine deutliche Färbung

[1]) H. P. T. Oerum, diese Ztschrft. **43**, 147 (1904). — [2]) R. Willstätter, vergl. diese Ztschrft. **67**, 461 (1925/26). — [3]) J. M. Eders Jahrbuch der Photographie S. 49 (1894). — [4]) Handbuch der Photographie, Teil I, 1. Hälfte, S. 87 (1892); nach Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Eisen, Serie B, System Nr. 59, S. 754 (1932). — [5]) Bull. soc. chim. de France [4] **41**, 1403 (1927). — [6]) Journ. of Chem. Soc. (London) 1926, S. 1690.

annahm. Die Wirkung der vorhin angeführten Oxydationsmittel, wie H_2O_2 und Cl_2 ist damit ohne weiteres verständlich. Zur Erklärung der Wirkung der starken Säuren, Salzsäure und Schwefelsäure, glaubt Kahane die Möglichkeit der Bildung eines Rhodanidkomplexes heranziehen zu können, an dem das zweiwertige Eisen beteiligt ist. Durch die starken Säuren würde der Komplex zerstört und das EisenII der Oxydation wieder zugänglich werden.

Auch E. Montignie[1]) schließt sich der Auffassung Kahanes an. Er sieht die bei der Fabrikation der Handelsrhodanide eingeschleppten Eisenspuren als die Ursache der Rotfärbung der konzentrierten wäßrigen Rhodanidlösungen im Sonnenlicht oder ultravioletten Licht an. Er beobachtete, daß eine Lösung von 50 *g* NH_4CNS in 50 *g* Wasser im Sonnenlicht in 2—3 min rot wurde und sich im Dunkeln im Verlauf von 4—5 Stdn. wieder entfärbte. Bei neuer Belichtung wiederholte sich die Erscheinung. Montignie formulierte den Vorgang als umkehrbare Reaktion:

$$2\,FeSO_4 + O + 6\,HCNS \underset{\text{Dunkelheit}}{\overset{\text{Belichtung}}{\rightleftarrows}} H_2O + 2\,H_2SO_4 + 2\,Fe(CNS)_3$$

Eine der Lösung zugesetzte Spur Hydrochinon verhinderte die Oxydation und damit jede Färbung.

Auf weitere Einzelheiten kann im Rahmen dieses Berichtes nicht eingegangen werden. In den angeführten Originalarbeiten sowie in dem Handbuch der anorganischen Chemie von Gmelin[2]) wird man zahlreiche Hinweise auf Arbeiten finden, die sich mit diesen für die colorimetrische Eisenbestimmung nach der Rhodanmethode wichtigen Erscheinungen befassen.

Die von verschiedenen Autoren (z. B. C. A. Elvehjem und E. B. Hart[3]) behauptete Beeinträchtigung der Rhodaneisenfärbung durch Phosphate wird von G. W. Leeper[4]) für übertrieben gehalten. Die den Orthophosphaten zugeschriebenen Wirkungen sind nach ihm wahrscheinlich oft auf Pyro- und Metaphosphate zurückzuführen, die auf die EisenIII-rhodanidfärbung mehrere 100mal stärker abschwächend wirken als Orthophosphate. Beim Veraschen biologischen Materials werden stets Pyrophosphate entstehen, und bei der darauf folgenden Lösung in starken Säuren wird die Pyrophosphorsäure selbst bei Wasserbadwärme nicht sofort in Orthophosphorsäure übergeführt. Elvehjem und Hart hatten die Phosphorsäure durch Fällung mit Ammoniummolybdat entfernt, im Filtrat das Eisen mit 40%iger KOH-Lösung als $Fe(OH)_3$ gefällt und in dessen salzsaurer Lösung die colorimetrische Bestimmung mit Rhodan vorgenommen. Später hat C. A. Elvehjem[5]) zur Umwandlung des beim Veraschen von Milch und anderem biologischem Material entstehenden Pyrophosphates empfohlen, die salzsaure Lösung der Asche mit 40%iger NaOH-Lösung bis zur alkalischen Reaktion zu versetzen und 1 Stde. lang zu kochen. Durch

[1]) Bull. soc. chim. de France [4] **43**, 106 (1928). — [2]) 8. Aufl., a. a. O. S. 753 u. ff. — [3]) Journ. of Biol. Chem. **67**, 43 (1926). — [4]) Analyst **45**, 370 (1930). — [5]) Journ. of Biol. Chem. **86**, 463 (1930); durch Chem. Zentrbl. **101**, II, 1795 (1930).

diese Behandlung wird alles Pyrophosphat in Orthophosphat übergeführt. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure und Zufügen von KCNS wird die colorimetrische Eisenbestimmung unter Ausschütteln des EisenIII-rhodanides mit Amylalkohol vorgenommen.

Handelt es sich um Orthophosphate so kommt es nach Leeper hauptsächlich darauf an, das Gleichgewicht:

$$FePO_4 + 3\,CNS' \rightleftarrows Fe(CNS)_3 + PO_4'''$$

durch hohe Rhodankonzentration so weit als möglich nach rechts zu verschieben. Es empfiehlt sich deshalb auch, in einem Volumen von 50 *ccm* statt von 100 *ccm* zu arbeiten.

In einer Lösung, die in 50 *ccm* 10 *ccm* 2 n-Schwefelsäure, 1 *ccm* 0,0005 m-Ferrisulfatlösung (oder 0,028 *mg* Fe) und 5 *ccm* 2,5 m-NH_4CNS-Lösung enthält, kann man bis zu 100 *mg* P_2O_5 als Orthophosphat zufügen, bevor eine Beeinträchtigung der Ferrirhodanidfärbung eintritt. Wird diese Grenze der Phosphatkonzentration überschritten, so geht die Rotfärbung zunehmend in Strohgelb über, das nicht mit der Färbung phosphatfreier Lösungen verglichen werden kann. Für $NaPO_3$ liegt die zulässige Grenze bei der 0,08 *mg* P_2O_5, für $Na_4P_2O_7$ bei der 0,40 *mg* P_2O_5 äquivalenten Menge, für Lösungen von der oben angegebenen Konzentration. Wie Leeper im Gegensatz zu W. B. Walker[1]) fand, wird die durch Phosphate verursachte Störung der Färbung durch die Art der zur Lösung verwendeten Säure (Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure) nicht beeinflußt. Wohl sind die EisenIII-rhodanidfärbungen an sich in schwefelsäurer Lösung immer weniger intensiv als in salpetersaurer, da man aber bei der Standardlösung und der zu analysierenden Lösung stets dieselbe Säure verwendet, so kann hierdurch eine Störung nicht eintreten. Leeper hat Schwefelsäure verwendet, weil er in aliquoten Teilen derselben Aschenlösung sowohl Mn als auch Fe bestimmen wollte. Er hält die Rhodanmethode für ausreichend zur colorimetrischen Fe-Bestimmung für alles biologische Material mit möglicher Ausnahme der Milch, wenn die vorhin angegebenen Konzentrationsbedingungen eingehalten werden und darauf geachtet wird, daß bei der Aufnahme der Aschen mit Säuren zur Umwandlung von Pyrophosphat in Orthophosphat genügend Zeit gelassen wird.

Für Milch empfiehlt er bei hohem Fe-Gehalt das von W. Mc Kim Marriott und C. G. L. Wolf[2]) beschriebene Verfahren, bei dem eine Mischung von Aceton und Wasser als Lösungsmittel verwendet wird. Die damit erhaltenen Lösungen sollen widerstandsfähiger gegen die Störungen durch Phosphate sein als rein wäßrige Lösungen.

R. Stugart[3]) hat bei der Bestimmung des Eisens in Milch, Milchpulver und anderem biologischem Material unter Anwendung der von Elvehjem und Hart[4]), sowie später von Elvehjem[5]) vorgeschlagenen Verfahren zur Entfernung der Orthophosphorsäure, bezw.

[1]) Analyst **50**, 279 (1925); vergl. diese Ztschrft. **67**, 462 (1925/26). — [2]) Journ. of Biol. Chem. **1**, 451 (1906); vergl. diese Ztschrft. **47**, 317 (1908). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **3**, 390 (1931). — [4]) a. a. O. — [5]) a. a. O.

zur Umwandlung der Pyrophosphorsäure zu hohe Resultate erhalten, die durch den stets vorhandenen Eisengehalt des Kaliumhydroxyds und des Natriumhydroxyds verursacht waren. Namentlich wurde bei dem mit dem letztgenannten Verfahren verbundenen längeren Kochen der alkalischen Flüssigkeiten aus den Glas- oder Porzellangefäßen so viel Eisen aufgenommen, daß sich ein Mehrfaches des in der Milch vorhandenen Eisens ergab.

Stugart verwirft das nasse Verfahren der Mineralisierung mit Schwefelsäure und Salpetersäure wegen der zu großen Menge des zu verarbeitenden Untersuchungsmaterials. Auch die Verwendung von Perchlorsäure lehnt er ab wegen der damit verbundenen Explosionsgefahr und der darin enthaltenen Verunreinigungen. Er zieht das in der folgenden Weise vorgenommene trockene Veraschen vor: Man bringt das nach dem Trocknen fein geriebene Material in Platinschalen bei 110° auf konstantes Gewicht und dann im offenen elektrischen Muffelofen sehr langsam zum Verkohlen. Mit fortschreitender Verkohlung wird die Ofentür nach und nach geschlossen und der Inhalt über Nacht in der Muffel gelassen, wobei die Temperatur gerade unter dunkler Rotglut gehalten wird. Bei Milch wird der durch Eindampfen von 100 *ccm* auf dem Wasserbad erhaltene Trockenrückstand in der eben beschriebenen Weise behandelt.

Die Asche wird in der eben zur Lösung ausreichenden Menge eisenfreier Salzsäure (durch Destillation eisenfrei gemacht) aufgenommen, die Lösung filtriert, der Rückstand wie vorhin verascht und mit wenig verdünnter Salzsäure aufgenommen. Nach dem Filtrieren vereinigt man das zweite Filtrat und die Waschwässer mit dem ersten und bringt in einem Meßkolben auf 50 *ccm*.

Von dieser Lösung pipettiert man so viel in ein 150 *ccm*-Becherglas, daß 0,025—0,10 *mg* Fe zugegen sind, fügt 5 *ccm* Salzsäure (wie oben eisenfrei) zu und verdünnt mit Wasser auf etwa 25 *ccm*. Zur Überführung der Pyrophosphorsäure in Orthophosphorsäure kocht man 20 min lang, läßt abkühlen, setzt 1 Tropfen konz. Salpetersäure zu und füllt im Meßkolben auf 25 *ccm* auf. Von dieser Lösung gibt man 10 *ccm* in einen 30 oder 50 *ccm* fassenden Scheidetrichter und fügt 1 *ccm* Salzsäure sowie tropfenweise 0,1 n-$KMnO_4$-Lösung zu, bis die Rosafärbung 20 Sek. lang bestehen bleibt (gewöhnlich genügen 1—2 Tropfen). Darauf setzt man 5 *ccm* Isoamylalkohol, genau gemessen, dann 5 *ccm* 20%ige KCNS-Lösung zu und schüttelt 30 Sek. lang heftig. Nach eingetretener Schichtentrennung wird die wäßrige Lösung abgelassen. Eine passende Menge der alkoholischen Lösung bringt man zum Vergleich in das Colorimetergefäß.

Zur Herstellung der Vergleichslösung löst man 0,5 *g* reinen Eisendraht in 20%iger Salzsäure, gibt 1 *ccm* konz. Salpetersäure zu, verdampft sorgfältig zur Trockne, löst den Rückstand in Salzsäure unter Vermeidung eines großen Überschusses und bringt mit Wasser auf 100 *ccm*. Von der so erhaltenen Lösung entnimmt man 1 *ccm*, entsprechend 5 *mg* Fe und verdünnt auf 100 *ccm*, so daß 1 *ccm* hiervon 0,05 *mg* Fe entspricht. 1,0 und 2,0 *ccm* der Vergleichslösung, entsprechend 0,05, bezw.

0,10 *mg* Fe, gibt man in je einen 50 *ccm*-Meßkolben, fügt je einen Tropfen konz. Salpetersäure sowie 10 *ccm* Salzsäure zu und füllt mit Wasser bis zur Marke auf. Je 10 *ccm* dieser Lösungen, entsprechend 0,01, bezw. 0,02 *mg* Fe bringt man in einen 30 *ccm* fassenden Scheidetrichter, gibt 1 *ccm* Salzsäure sowie 1—2 Tropfen 0,1 n-$KMnO_4$-Lösung zu und mischt. Nach Zugabe von 5 *ccm* Isoamylalkohol und 5 *ccm* 20%iger KCNS-Lösung wird 30 Sek. lang heftig geschüttelt. Nach Schichtentrennung läßt man die wäßrigen Lösungen ab und vergleicht passende Mengen der alkoholischen Lösungen mit den Auszügen der zu untersuchenden Lösungen. Co, Mn, Ni und Zu stören in den in biologischem Material vorkommenden Mengen nicht. Cu, wenn in merklicher Menge vorhanden, muß entfernt werden.

In Milchpulvern fand der Verfasser 4,80—5,00 *mg* im *kg* und in Milch 0,44—0,73 *mg* im Liter. Von Milchpulver zugesetzten Eisenmengen wurden nach dem beschriebenen Verfahren 99,1—100,5% wiedergefunden.

L. Szegö und B. Cassoni[1]) verweisen darauf, daß die Rotfärbung des EisenIII-rhodanids nicht nur von der EisenIII-Ionenkonzentration, sondern auch von der der Rhodan-Ionen sowie der Gegenwart anderer Ionen beeinflußt wird und deshalb nicht dem Lambert-Beerschen Gesetz folgt. Dazu kommt das bekannte, mit der Zeit eintretende, durch Lichtwirkung verstärkte Verblassen der Färbung unter Bildung von EisenII-rhodanid. Gibt man Oxydationsmittel wie z. B. Kaliumpersulfat zu [von H. N. Stokes und J. R. Cain[2]) zur Verhinderung des Verblassens empfohlen], so können auch unlösliche Oxydationsprodukte des Rhodans entstehen. Die Verfasser fanden, daß in Gegenwart von Salpetersäure, deren Konzentration nicht höher als 0,35 n sein darf, eine für längere Zeit beständige und zur colorimetrischen Fe-Bestimmung geeignete Färbung erhalten wird. Das Absorptionsmaximum lag bei 500 mμ. Daß ein großer Rhodansalzüberschuß, wie bekannt[3]), die Empfindlichkeit der Reaktion erhöht, haben auch die Verfasser beobachtet. Da $Ca^{\cdot\cdot}$-Mengen bis zu 2 *g* im Liter nicht stören, ist das Verfahren auch für die Wasseranalyse brauchbar. [Zur Bestimmung des Eisens in Trinkwasser hat schon A. Zega[4]) die Rhodanmethode in salpetersaurer Lösung verwendet.]

L. de Brouckère und A. E. Gillet[5]) haben bei der colorimetrischen Bestimmung des Eisens nach dem Rhodanverfahren beobachtet, daß in sehr verdünnten Lösungen, die in Bezug auf Fe 0,0005 n, in Bezug auf H_2SO_4 0,01 n waren, die Intensität der Färbung je nach dem Gang der Herstellung und dem Alter der Lösung sehr großen Schwankungen unterworfen war. Nach der Ansicht der Verfasser ist die zu langsame Einstellung des Gleichgewichts zwischen den reagierenden

[1]) Giorn. di Chim. ind. ed appl. **15**, 281 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 2297 (1933). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **29**, 409 (1907); vergl. diese Ztschrft. **58**, 224 (1919). — [3]) R. Willstätter, vergl. diese Ztschrft. **67**, 461 (1925/26). — [4]) Chem. Ztg. **17**, 1564 (1893); vergl. diese Ztschrft. **39**, 730 (1900). — [5]) Bull. soc. chim. Belg. **42**, 281 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 1899 (1933).

Bestandteilen die Ursache. Sorgt man für höhere Rhodanidkonzentration, indem man z. B. auf 25 *ccm* der Versuchslösung von der vorhin angegebenen Konzentration 2,5 *ccm* einer 50%igen KCNS-Lösung zusetzt, so tritt die maximale Färbung sofort auf. Einen Einfluß der Natur oder der Konzentration der freien Säure konnten die Verfasser nicht feststellen. Für die Lösungen von sehr großer Verdünnung gilt das Beersche Gesetz. NH_4Cl, KCl, KNO_3, $MgCl_2$, $Ca(NO_3)_2$, $BaCl_2$ und Al_2O_3 wirken nicht störend, wenn ihre Konzentration 1 Grammäquivalent im Liter beträgt. Ganz geringe Mn-Mengen stören nicht, dagegen werden in Gegenwart von Zn und Cd zu niedrige Werte erhalten. Durch großen KCNS-Überschuß wird der störende Einfluß von Cd aufgehoben. Die Anionen SO_4'' oder PO_4''' müssen, wenn vorhanden, in der zu untersuchenden und in der Vergleichslösung in gleicher Menge enthalten sein.

M. Bertiaux[1]) hat für die colorimetrische Eisenbestimmung als EisenIII-rhodanid eine Arbeitsvorschrift mitgeteilt. Durch deren Einhaltung sollen die Unterschiede in den Konzentrationen der Alkalirhodanide sowie der zur Lösung des Ferrihydroxyds benutzten Säuren und deren Natur vermieden werden, die sonst fehlerhafte Ergebnisse zur Folge haben würden. In Bezug auf Einzelheiten sei auf das Referat in Chimie et Ind. verwiesen.

H. A. Daniel und H. J. Harper[2]) haben bei der Nachprüfung der colorimetrischen Methoden zur Bestimmung kleiner Eisenmengen gefunden, daß das von R. Stugart[3]) ausgearbeitete Verfahren, bei dem Isoamylalkohol als Extraktionsmittel verwendet wird, fehlerhafte Ergebnisse liefert. Die Intensität der Färbung des Isoamylalkoholauszuges wechselte mit der Temperatur. Durch die Anwesenheit größerer Ca-Salzmengen wurde der Farbenton verändert. Ferner trat in salzsaurer wie auch in schwefelsaurer Lösung ein wahrscheinlich durch die Bildung reduzierender Produkte aus dem Kaliumrhodanid herbeigeführtes Nachlassen der Farbstärke ein. Verwendet man Salpetersäure statt Salzsäure oder Schwefelsäure [vergl. A. Zega[4]), sowie u. a. besonders auch L. Szegö und B. Cassoni[5])], so werden diese Störungen vermieden. In der Originalarbeit von Daniel und Harper wird eine ausführliche Beschreibung des Analysenganges für die Bestimmung geringer Fe-Mengen in Futtermitteln nach der Rhodanmethode unter Verwendung von Salpetersäure mitgeteilt. Bei unter 25° liegenden Temperaturen kann die Salpetersäurekonzentration 2% betragen; bei höheren Konzentrationen können auch ohne Gegenwart von Fe Färbungen auftreten. Die Gegenwart von großen Mengen von Ca-Salzen oder Pyrophosphaten soll die Genauigkeit des abgeänderten Verfahrens nicht beeinträchtigen [Widerspruch zu den Angaben von Leeper[6])].

L. Urbanyi[7]) kommt bei seinen Studien über die colorimetrische

[1]) Documtat. Sci. **4**, 49 (1935); durch Chim. et Ind. **34**, II, 1058 (1935) und Chem. Zentrbl. **106**, II, 3135 (1935). — [2]) Journ. Ass. Off. Agr. Chem. **17**, 286 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 2414 (1935). — [3]) a. a. O. — [4]) a. a. O. — [5]) a. a. O. — [6]) a. a. O. — [7]) Mezögazdasági-Kutatások **8**, 279 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 852 (1936).

Eisenbestimmung zu dem Urteil, daß bei der Rhodan- und bei der Sulfosalicylsäuremethode[1]) die Farbentöne schwer vergleichbar sind, so daß keine genauen Ergebnisse erhalten werden. Leichter sind nach seiner Anschauung Farbentontiefen bei der Berlinerblaureaktion zu vergleichen, besonders dann, wenn die zu untersuchende Lösung in Bezug auf Salzsäure 0,1 n ist und in je 10 *ccm* 0,1—1,0 *mg* Fe enthält. Da der Gehalt der Lösungen an Säuren und Salzen die Reaktion beeinflußt, empfiehlt Urbanyi zur Vermeidung von Fehlern, die Versuchslösung nicht mit der Standardlösung, sondern mit einer Mischung der letzteren und der Versuchslösung zu vergleichen. Die Lichtempfindlichkeit des Berlinerblaus läßt es empfehlenswert erscheinen, eine frische Lösung des löslichen Berlinerblaus zu verwenden. K. Schröder.

(Der Bericht wird fortgesetzt.)

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

R. Fresenius. R. Strohecker.

Literatur. H. Brückner, Die Biochemie des Tabaks. 446 Seiten. Verlag von Paul Parey, Berlin 1936. Preis geb. RM 19.80.

Der vollständige Titel dieses Buches lautet: „Die Biochemie des Tabaks und der Tabakverarbeitung mit besonderer Berücksichtigung der chemischen Qualitätsbestimmung. Zugleich ein Beispiel der natürlichen Veränderung und methodischen Untersuchung pflanzlicher Genuß-, Heil- und Futtermittel bei ihrer Gewinnung, Verarbeitung und Aufbewahrung". Hermann Brückner, der als langjähriger Leiter des wissenschaftlichen Laboratoriums des Hauses Neuerburg über besonders große Erfahrungen auf dem Gebiet der Untersuchung und Verarbeitung des Zigarettentabaks verfügt, hat eingehende Untersuchungen über die Faktoren angestellt, die die Geschmackswerte der Orientzigarette beeinflussen. In seinem Buch gibt er nun einen umfassenden Überblick über den gegenwärtigen Stand der Biochemie des Zigarettentabaks und hebt dabei die inneren Zusammenhänge der Lebenserscheinungen an der wachsenden Pflanze und an den Tabakblättern nach ihrer Entfernung vom Stamm hervor. An dieser Stelle muß besonders darauf hingewiesen werden, daß in einem Anhang auch die Methodik der Untersuchung des Tabaks ausführlich und in sehr sachgemäßer Weise auf über 100 Seiten behandelt wird. Jeder, der mit der Tabakuntersuchung zu tun hat, wird sich in dem Buch Rat holen können. Aber nicht nur der Tabakchemiker und Tabakfachmann, sondern darüber hinaus auch viele andere Wissenschaftler werden reiche Anregung in dem Buch finden.

R. Fresenius.

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **105**, 448 (1936).

Untersuchung von Wasser. Für Einheitsverfahren und Normung bei Wasseruntersuchungen tritt L. W. Haase ein[1]). Anschließend behandelt A. Splittgerber[2]) die Normungsarbeiten auf dem Gebiet der Wasserenthärtung (Din E 8101—8108). Besondere Leitungsnormen wurden nur für die Güte chemischer Wasserenthärtungsmittel aufgestellt durch Normblattentwurf Din 8101, Wasser, Wasserenthärtungsmittel G[3]) und H[4]), Prüfverfahren, Lieferbedingungen. Normblatt Din 8102 bringt die Zusammensetzung zweier künstlicher Wässer, die zur Prüfung der Wasserenthärtungsmittel bestimmt sind. Normblatt Din 8103 behandelt die Seifenlösung nach Boutron-Boudet, Din 8104 Härte, Alkalität, Maßeinheit, Begriffe, Din 8105 die Bestimmung von Härte und Alkalität, Din 8106 die Bestimmung der freien Kohlensäure, Din 8107 die Chemikalienlösung zur Bestimmung von Carbonathärte, Alkalität und freier Kohlensäure, Din 8108 schließlich behandelt Meßrohre H und A.

Eine schnelle und genaue Methode zur Bestimmung von Calcium und Magnesium in Wässern empfiehlt Roger Duroudier[5]). Das Verfahren lehnt sich an die Methode Wartha-Pfeiffer an. Man benötigt zunächst folgende Reagenzien: 1. eine alkoholische Palmitatlösung. Zu ihrer Herstellung werden 500 *ccm* Propylalkohol, 200 *ccm* destilliertes Wasser, 25,6 *g* stearinsäurefreie Palmitinsäure und 0,1 *g* Phenolphthalein in einem 2 *l*-Kolben auf dem Wasserbad erhitzt. Nach eingetretener Lösung gibt man unter Umschütteln eine Lösung von 8 *g* KOH in 150 *ccm* Propylalkohol zu, bis schwache Rosafärbung auftritt. Ein Überschuß an Lauge ist unter allen Umständen zu vermeiden. Nach dem Abkühlen wird mit Propylalkohol auf 1 *l* aufgefüllt; 2. eine 0,1 n-Salzsäure; 3. 0,1 n-Natronlauge; 4. n-Natronlauge; 5. Essigsäure (1:9); 6. gesättigtes Kalkwasser; 7. fein gepulvertes Natriumoxalat; 8. 1%ige alkoholische Phenolphthaleinlösung; 9. wäßrige Methylorangelösung (1:1000). Zunächst bestimmt man den Titer der 0,1 n-Palmitatlösung; man verdünnt 20 *ccm* Kalkwasser auf 100 *ccm*, stellt mittels 0,1 n-Salzsäure die Alkalität gegen Methylorange fest und gibt nach Zusatz von 2 *ccm* Phenolphthaleinlösung tropfenweise 0,1 n-Natronlauge zu, bis eine leichte Rosafärbung auftritt. Durch Zusatz von einigen Tropfen 0,1 n-Salzsäure stellt man die Neutralität wieder her. Hierauf läßt man die Palmitatlösung zutropfen, bis eine schwache Rosafärbung erscheint. War diese Lösung 0,1 n, so entsprechen die zugefügten *ccm* dem Salzsäurezusatz. Zur eigentlichen Bestimmung ermittelt man in 100 *ccm* des zu untersuchenden Wassers die Alkalität gegen Methylorange (2—3 Tropfen), dann gibt man noch einen kleinen Überschuß Säure zu und verjagt die Kohlensäure mittels Luftdurchleiten. Danach neutralisiert man wieder und titriert jetzt mit der Palmitatlösung, bis eine Rosafärbung bestehen bleibt. Die verbrauchte Anzahl *ccm* (N) ist ein Ausdruck für den Kalk- und Magnesiagehalt. Nunmehr bestimmt man den Magnesiagehalt. 100 *ccm* Wasser werden gegen Methylorange neutralisiert, dann mit 2 *ccm*

[1]) Chem. Fabrik 8, 421 (1935). — [2]) Chem. Fabrik 8, 421 (1935). — [3]) Für Großbetriebe. — [4]) Für Haushaltungen. — [5]) Ann. falsific. 27, 273 (1934).

Essigsäure (1:9) versetzt; die Mischung wird 10 Minuten aufgekocht. Man fällt dann das Calcium durch Zusatz einer kleinen Menge fein pulverisiertem Natriumoxalat (0,5 *g*) aus, indem man 1 Minute im Sieden hält. Der Niederschlag wird abfiltriert, das Filtrat abgekühlt, nach Zusatz von 2 *ccm* Phenolphthaleinlösung mit n-Natronlauge im Überschuß versetzt und mittels 0,1 n-Salzsäure neutralisiert. Darauf titriert man mit Palmitatlösung. (Verbrauch = n *ccm*.) Der Kalk- und Magnesiagehalt berechnet sich dann nach folgenden Gleichungen:

$$CaO = (N - n) \cdot 0{,}028$$
$$MgO = n \times 0{,}020.$$

Die Methode ist bis auf 1,4 *mg/l* CuO und 1,0 *mg/l* MgO genau.

Eine Methode zur Bestimmung des in 1 *ccm* Wasser gelösten Sauerstoffs beschreibt L. van Dam[1]). Es handelt sich um eine Mikromethode, bei der das zu untersuchende Wasser mit Hilfe einer Spritzpipette unter Vermeidung jeder Berührung mit der Luft entnommen wird. Beschreibung und Abbildung der Pipette sind aus dem Original zu ersehen. Hervorgehoben sei nur, daß die Pipette aus einer Glasröhre besteht, an die eine 5 *ccm* lange, aus dickwandigem Glas bestehende Capillare angeschmolzen ist. In die Glasröhre eingepaßt ist ein Glaskolben, dessen Kopf mit einer Feder an einer Schraube befestigt ist. Der tote Raum zwischen Glasröhre und Kolben beträgt nur höchstens 0,01 *ccm*. Zum Gleiten benötigt man eine Spur Wasser. Mit der Pipette werden nach Entnahme des Wassers auch die benötigte Manganchlorürlösung und Kaliumhydroxyd-Kaliumjodidlösung abgemessen, bezw. zu dem Wasser gesaugt. Nach dem Mischen bringt man schließlich die Pipette in Schwefelsäure und saugt diese in der notwendigen Menge zu. Nach dem Mischen spritzt man die das nunmehr freie Jod enthaltene Lösung in ein kleines Gefäß und titriert mittels Thiosulfatlösung das durch den Sauerstoff, bezw. das gebildete Manganchlorid, in Freiheit gesetzte Jod. Auf diesem Wege sind noch sehr kleine Sauerstoffmengen feststellbar.

Mit der Bestimmung kleiner Fluormengen in Wasser haben sich Guy Barr und A. L. Thorogood[2]) befaßt. Empfohlen wird folgendes Verfahren: 50 *ccm* Wasser werden in einem Neßlercylinder mit 2,5 *ccm* konz. Salzsäure und danach mit so viel Zirkonlösung (3 *ccm* einer Lösung von 3,53 *g* $ZrOCl_2 \cdot 8\,H_2O$ in 100 *ccm* Wasser und 1 *ccm* 1%ige Natriumalizarinmonosulfonatlösung werden auf 200 *ccm* verdünnt) versetzt, daß eine 10 Minuten beständige Orangefärbung entsteht. Bei Anwesenheit von 1 *mg* Fluor im Liter genügen 2 *ccm*, bei 5 *mg* Fluor 4 *ccm* des Reagenses. Die entstehende Färbung wird mit der Färbung gleichzeitig bereiteter Standardlösungen verglichen.

Mit der klinischen Bedeutung von Fluorspuren in Wasser hat sich N. J. Ainsworth[3]) befaßt. Der Verfasser hält Fluor nicht für lebensnotwendig. Kleine Mengen Fluor verträgt der Körper, größere Mengen wirken schädlich. In Gegenden, die fluorhaltiges Wasser

[1]) Journ. of Exp. Biol. **12**, 80 (1935). — [2]) Analyst **59**, 378 (1934). — [3]) Analyst **59**, 380 (1934).

besitzen, traten wiederholt Störungen auf, die besonders auch die Zähne beeinflussen.

Eine colorimetrische Methode zur Bestimmung kleiner Chloridmengen in Wasser beschreibt H. B. Riffenburg[1]). Man füllt ein, besser zwei Neßlerröhren bis zur Marke mit dem zu untersuchenden Wasser und gibt in beide Röhren 1 *ccm* Kaliumchromatlösung. Eine Röhre dient zur Kontrolle. Zur anderen Röhre fügt man tropfenweise Silbernitratlösung, von der 1 *ccm* 0,05 *mg* Chlorid entspricht, bis der Umschlag eintritt.

Mit der Bestimmung von Chloramin in Wasser hat sich P. D Mc Namec[2]) befaßt; er hat eine Methode ausgearbeitet, die auf der Erfassung des aus dem Chloramin gebildeten Ammonium-Ions beruht. Bei genügender Ansäuerung geht Monochloramin nach folgender Gleichung in Ammonium-Ion und Stickstofftrichlorid über:

$$3\,NH_2Cl + 2\,H^{\cdot} \longrightarrow 2\,NH_4^{\cdot} + NCl_3.$$

Bei einem p_H-Wert von 4,4 und darunter gehen $^2/_3$ des vorhandenen Chloraminstickstoffs in Ammonium-Ion über. Das Verfahren wird in folgender Weise durchgeführt: Zwei 50 *ccm*-Neßlerröhren werden mit der zu untersuchenden Lösung gefüllt. In die eine Röhre gibt man genügend Schwefelsäure (0,2 *ccm* der Lösung 1:10), um den p_H-Wert unter 4,4 zu senken. Nach dem Mischen läßt man 1 Minute stehen. Wenn der ursprüngliche p_H-Wert unter 8,6 liegt, wird zu der zweiten Röhre 0,1 *ccm* 5%iger Natriumcarbonatlösung zugesetzt. In beide Neßlerröhren gibt man dann je 2 *ccm* Neßlers Reagens. Nach 1 Minute (nicht später) werden die umgemischten Lösungen mit Standardlösungen verglichen. Die Methode ist besonders empfehlenswert bei Gegenwart von Nitriten und zur Unterscheidung von Chloramin und freiem Chlor.

Auf eine Verunreinigung des käuflichen Methylenblaus macht E. Cattelain[3]) aufmerksam. Der Verfasser fand in einer Probe eine Beimengung von etwa 30% eines dextrinartigen Körpers.

R. Strohecker.

Untersuchung von Tee und Kaffee. Über die Analyse von grünem Tee berichten Th. Mc Lachlan und M. J. Stern[4]). Auf Grund ihrer Untersuchungen kommen sie zu dem Schluß, daß grüner Tee keineswegs eine größere Asche als schwarzer Tee zu haben braucht. Höhere Aschen in grünem Tee deuten auf fremde Verunreinigungen oder wahrscheinlicher auf Behandlung mit Talkum.

Zur Bestimmung der Anteile Kaffee und Zichorie in Kaffeemischungen empfehlen E. B. Hughes und W. Wise[5]) die Heranziehung des spezifischen Gewichtes des Kaffee-Extraktes, da dieses exakter bestimmt werden kann als die Menge der wasserlöslichen Extraktivstoffe. Die Verfasser verwenden für ihre Messungen einen 5%igen

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 14 (1935). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 333 (1935). — [3]) Ann. falsific. **27**, 236 (1934). — [4]) Analyst **59**, 385 (1934). [5]) Journ. Soc. Chem. Ind. **53**, 189 T (1934).

Kaffeeauszug. Das spezifische Gewicht für 5%ige Kaffeelösungen beträgt im Mittel 1,0056, für 5%ige Zichorienkaffeelösungen 1,0137. Der prozentuale Kaffeegehalt einer Kaffeemischung berechnet sich nach der Gleichung:

$$\%\,\text{Kaffee} = \frac{\text{Spez.-Gew. d. Zichorienauszuges} - \text{Spez.-Gew. d. Extrakts d. Mischung}}{\text{Spez.-Gew. d. Zichorienauszuges} - \text{Spez.-Gew. d. Kaffeeauszuges}} \cdot 100.$$

R. Strohecker.

Untersuchung von Früchten. Mit der Gewinnung von Pektin und Naringin aus Grapefruitrückständen hat sich H. D. Poore[1]) befaßt. Vollständige Analysen von Grapefruitrückständen lieferten drei bis 4,5% Pektin und 0,75% Naringin. Zur Bestimmung, bezw. Gewinnung von Pektin und Naringin werden folgende Methoden empfohlen: *I. Pektinbestimmung:* 0,4 *g* Pektinpulver oder eine etwa 0,4 *g* Pektin entsprechende Extraktmenge wird mit Wasser auf 120 *ccm* Volumen gebracht. Darauf neutralisiert man nach Zusatz von Phenolphthalein mittels 10%iger Natronlauge. Nach Zusatz von 200 *ccm* 0,2 n-Natronlauge läßt man mindestens 1 Stunde stehen. Alsdann fügt man 80 *ccm* n-Essigsäure und nach 5 Minuten tropfenweise unter Umrühren 50 *ccm* 0,1 n-Calciumchloridlösung zu. Jetzt setzt man noch 100 *ccm* 2 n-Calciumchloridlösung zu und kocht 2 Minuten auf. Man filtriert nunmehr durch ein 15 *cm*-Filter und wäscht 4mal mit siedendem Wasser nach. Das abfiltrierte Calciumpektat nimmt man vom Filter herunter und kocht es 2 Minuten mit 300 *ccm* Wasser aus. Nach dem Filtrieren wäscht man so lange aus, bis das Filtrat chlorfrei ist. Man wäscht mit 95%igem Alkohol aus, wäscht nochmals mit Äther und bringt dann den Niederschlag mittels Spatels in eine gewogene Schale, in der man ihn 5 Stunden bei 100° trocknet. *II. Naringingewinnung:* 1 Teil des fein gemahlenen Rückstandes wird mit 4 Teilen Wasser versetzt und auf 90° erhitzt. Man hält 5 Minuten bei dieser Temperatur und filtriert dann unter Auspressen des Rückstandes. Dieser wird dann nochmals mit 2 Teilen Wasser von 80° behandelt und die Mischung wieder filtriert. Die vereinigten Auszüge werden mit 1% Kieselgur aufgekocht, filtriert und im Vakuum auf $^9/_{10}$ ihres Volumens eingeengt. Nach dem Abkühlen impft man mit einigen *Naringin*-Krystallen und läßt kalt auskrystallisieren. Nach 2—3 Tagen werden die Krystalle abgesaugt. Die Mutterlauge wird auf 70° erhitzt, abgekühlt und nochmals geimpft. Die Krystalle werden dann in heißem Wasser, das 20% denaturierten Alkohol enthält, gelöst und mit einem kleinen Überschuß von neutralem Bleiacetat versetzt. Nachdem man heiß filtriert hat, entfernt man den Bleiüberschuß mit Schwefelwasserstoff. Das Filtrat wird eingeengt und nach dem Abkühlen wieder mit Naringinkrystallen geimpft. Nach mehreren Tagen wird abfiltriert und der Rückstand noch 2mal aus heißem Wasser umkrystallisiert. Man trocknet die Krystalle zunächst bei Zimmertemperatur und schließlich bei 100°. In ähnlicher Weise wird auch die Bestimmung des Naringins durchgeführt. R. Strohecker.

[1]) Ind. Eng. Chem. **26**, 637 (1934).

Die Weinsäurebestimmung in Apfelwein bespricht D. W. Steuart[1]). Als Methode wird die für Wein vorgeschriebene amtliche deutsche Methode mit einigen Abänderungen vorgeschlagen. Der Verfasser rät, eine Löslichkeitskorrektur anzubringen, und zwar von 0,7 bei 15°, 1,15 bei 20° und 1,6 bei 25°. Ferner empfiehlt er, um die Genauigkeit bei weinsäurearmen Weinen zu steigern, einen Zusatz von 0,2 *g* Weinstein, der nachträglich von dem Ergebnis wieder abzuziehen ist. Bei Apfelweinen mit höherem Weinsäuregehalt ist es angebracht, den Kaliumacetatzusatz von 0,5 auf 2,0 *ccm* zu erhöhen. Schließlich weist der Verfasser darauf hin, daß Pektinzusätze die Ergebnisse stören können. R. Strohecker.

Einige Untersuchungsbefunde von getrockneter grüner Minze (Mentha viridis) teilt C. E. Sage[2]) mit. Der Gesamtaschegehalt schwankte zwischen 9,37 und 12,15%, die wasserlösliche Alkalität (% K_2O) zwischen 1,02 und 2,37%, die in Salzsäure unlösliche Asche zeigte Werte von 0,43 bis 1,84%, der Gehalt an ätherischem Öl lag zwischen 0,84 und 1,41%. R. Strohecker.

Die chemische Methode zur Bestimmung des Vitamin C nach J. Tillmans[3]) haben V. A. Deviatnin und V. M. Dorosenko[4]) etwas abgeändert: 10 *g* des mit verchromtem Messer zerkleinerten Materials werden in einem 200 *ccm*-Erlenmeyerkolben mit 60 *ccm* 5%iger Essigsäure versetzt und im CO_2-Strom genau 10 Minuten aufgekocht. Man kühlt unter Kohlensäure ab und koliert durch Gaze in ein Glas, indem man den Rückstand auspreßt. 10 *ccm* des Extraktes werden mit 0,4 *g* trockenem kohlensauren Kalk heftig geschüttelt und schließlich mit 5 *ccm* 5%iger neutraler Bleiacetatlösung versetzt. Nach abermaligem Schütteln wird filtriert. 10 *ccm* des Filtrates werden nach Zusatz von 5 *ccm* 80%iger Essigsäure im Kohlensäurestrom mittels 2,6-Dichlorphenolindophenol titriert. R. Strohecker.

Mit dem Einfluß des Alterns auf die Zusammensetzung des Honigs hat sich H. H. de Boer[5]) befaßt. Er konnte zeigen, daß alle Veränderungen, die beim Erhitzen des Honigs entstehen, auch bei jahrelang aufbewahrtem Honig in Erscheinung treten. So konnte u. a. Bildung von Oxymethylfurfurol in gealtertem Honig nachgewiesen werden. Der Diastasegehalt wurde wie beim Erhitzen durch Altern erniedrigt. Der Verfasser wendet sich gegen die Behauptung Auerbachs und Bodländers, daß beim Aufbewahren von Honig der Fructoseüberschuß noch steigt. Er fand vielmehr, daß der relative Fructoseüberschuß weder beim Erhitzen noch bei jahrelanger Aufbewahrung zunimmt. R. Strohecker.

Das Vorkommen von Methylalkohol in Trester- und Fruchtbranntweinen hat M. Flanzy[6]) einer Nachprüfung unterzogen. Dabei stellte er fest, daß alle Wein- und Fruchtbranntweine Methylalkohol enthalten.

[1]) Analyst **59**, 532 (1934). — [2]) Analyst **59**, 535 (1934). — [3]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **63**, 241 (1932); vergl. diese Ztschrft. **92**, 214 (1933). — [4]) Compt. rend. de l'Acad. des Sciences U R S S **3**, 177 (1935). — [5]) Chem. Weekbl. **31**, 482 (1934). — [6]) Compt. rend. **198**, 2020 (1934).

Meist wurden Mengen unter 1 *g* im Liter festgestellt. Tresterbranntwein enthielt durchschnittlich 2,0 *g* im Liter. Fruchtbranntwein enthielt 1,2 bis 1,6 *g* im Liter. Kognak lieferte Werte von 0,6—0,8 *g* im Liter. Einzelne Äpfeltresterbranntweine enthielten sogar 5,9—6,3 *g* im Liter.
R. Strohecker.

Mit der Bestimmung der bei der Durchgasung benötigten Mittel wie Cyanwasserstoff in den damit behandelten Erzeugnissen, wie Kakao, Weizen, Tabak usw., hat sich O. F. Lubatti[1]) befaßt. Der Verfasser hat zunächst die Wasserdampfdestillationsmethode mit dem Verfahren verglichen, bei dem man unter Luftdurchleiten die Blausäure entfernt. Es zeigte sich, daß beide Methoden gleichwertig sind. Da die Luftdurchleitungsmethode gewisse Vorteile besitzt, hat der Verfasser sich mit dieser Methode nicht befaßt. Der p_H-Wert der zu prüfenden Mischung soll 1,0—2,0 betragen. Stärkere Zerkleinerung des zu untersuchenden Materials bedingt ein stärkeres Zurückhalten der Blausäure. Als Absorptionssystem verwendet der Verfasser zwei Gaswaschflaschen aus Jenaer Sinterglas (G. 1), die beide 30 *ccm* 0,1 oder 0,2 n-Natronlauge enthalten.
R. Strohecker.

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

E. Schubert.

Untersuchung von Schlafmittelpräparaten. Über eine maßanalytische Bestimmungsmethode des Luminals und Veronals zur Prüfung von Luminal- und Veronalnatrium berichten F. Vieböck und K. Fuchs[2]). Die beschriebene Methode gestattet, sowohl den Alkali-, als auch den Luminal-, bezw. Veronalgehalt in einer einzigen Probe zu bestimmen. Das Verfahren fußt auf der Beobachtung, daß Luminal und Veronal gegenüber Alkalien einbasisch, gegenüber Silbernitrat zweibasisch sind. Fügt man zu einer Lösung von Luminal in zwei Äquivalenten Natronlauge eine neutrale Silbernitratlösung hinzu, so fällt ein schwerlösliches Silbersalz aus, während die darüberstehende Lösung neutral reagiert. Man bestimmt zuerst das Alkali: 0,2 *g* Luminalnatrium werden in 25 *ccm* Wasser gelöst. Die Lösung wird mit 0,1 n-Schwefelsäure unter Verwendung von Methylorange als Indikator titriert (Verbrauch 7,50—7,80 *ccm*). Zur Bestimmung des Luminals wird die austitrierte Lösung durch Erhitzen von der Kohlensäure befreit und mit einer gemessenen Menge carbonatfreier 0,1 n-Lauge versetzt. Man verwendet bei einem Säureverbrauch von 7,5 *ccm* (bei der Alkalibestimmung) 14,0 bis 14,5 *ccm*. Nachdem durch Umschwenken alles Luminal gelöst ist, setzt man 25 *ccm* 0,1 n-Silbernitratlösung und 0,5 bis 1,0 *g* Natriumsalicylat hinzu und titriert mit der 0,1 n-Lauge gegen Phenolphthalein als Indikator. Reaktionsgleichung:

$$C_{12}H_{11}O_3N_2Na + NaOH + 2\,AgNO_3 = C_{12}H_{10}O_3N_2Ag_2 + 2\,NaNO_3.$$

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. **54**, 275 T (1935). — [2]) Pharm. Mh. **15**, 39 (1934).

Der Zusatz von Natriumsalicylat hat den Zweck, die Bildung von Silberhydroxyd aus dem im Überschuß angewendeten Silbernitrat zu verhindern.

Zur quantitativen Bestimmung des Veronals neben sauren Substanzen durch Titration, besonders bei der Untersuchung von Organen berichtet L. Fuchs[1]) in seiner Übersicht über die bisherigen gravimetrischen Verfahren, von denen keines voll befriedigen kann. Das volumetrische Verfahren von H. Budde[2]) dürfte sich eignen. Zur Bestimmung des Veronalgehaltes von Organen wird ein Verfahren mitgeteilt, das im Prinzip das oben beschriebene volumetrische Verfahren von F. Vieböck und K. Fuchs verwertet. Nach H. Budde werden zur maßanalytischen Bestimmung der Derivate der Barbitursäure 0,2—0,3 *g* der Probe und 1 *g* wasserfreies Natriumcarbonat in 30 *ccm* Wasser gelöst, worauf die klare Lösung bis zur einige Zeit bestehenbleibenden deutlichen Trübung mit 0,1 n-Silbernitratlösung titriert wird.

Zum Nachweis gleichzeitiger Anwesenheit von Luminal und Veronal schlägt L. Dávid[3]) folgende Verfahren vor: Die beiden Substanzen können durch Krystallisation voneinander gesondert werden; zu diesem Zweck werden 0,05 *g* Substanz gewogen, im Reagensglas mit 1 *ccm* verdünntem Alkohol gelöst und der Lösung unter ständigem Schütteln 15 *ccm* Wasser zugesetzt. Das Luminal scheidet sich je nach der vorhandenen Menge früher oder später in charakteristischen Krystallen ab, während das Veronal nicht einmal nach 2 Tagen auskrystallisiert. Zum Nachweis des Veronals wird die Lösung auf 1—2 *ccm* eingeengt und zwecks Krystallisation stehen gelassen. Die Form der Veronalkrystalle ist von jener des Luminals deutlich verschieden. Zur Unterscheidung können ferner folgende chemische Reaktionen herangezogen werden: 0,02 *g* werden in 1,5 *ccm* 10%iger Ammoniakflüssigkeit gelöst; die Lösung wird nach Zusatz von 2,5 *ccm* Wasserstoffsuperoxydlösung (10%) erhitzt, worauf man erkalten läßt. Bei Gegenwart von Luminal ist die Mischung mostfarben, Veronal allein gibt keine Färbung. Die Farbreaktion ist auf das Phenylradikal des Luminals zurückzuführen. Zum Nachweis des Veronals in dieser Reaktionsflüssigkeit schüttelt man mit Äther aus, entwässert die ätherische Lösung mit Natriumsulfat, filtriert und verdampft: Veronal bildet Krystalle, Luminal allein eine farblose amorphe Masse. Die mit Äther ausgeschüttelte, aber noch mostfarbene Flüssigkeit wird sodann mit 3 *ccm* 25%iger Salzsäure angesäuert und mit 5 *ccm* Äther ausgeschüttelt; man verfährt wieder wie oben, wobei nach der Verflüchtigung des Äthers eine rötlich-bräunliche amorphe Masse als Rückstand zurückbleibt; war auch Veronal anwesend, so sind daneben für Veronal charakteristische Krystalle zu finden. Noch sicherer kann man zum Nachweis von Luminal und Veronal nebeneinander wie folgt vorgehen: 0,02—0,03 *g* Substanz werden mit 1 *ccm* absolutem Alkohol gelöst, 2 *ccm* Wasser, 1 *ccm* etwa n-Natriumnitritlösung und schließlich 1 *ccm* konz. Schwefelsäure versetzt. Das Gemisch wird abgekühlt

[1]) Sci. Pharmaceutica **5**, 93 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 1092 (1935). — [2]) Apoth. Ztg. **49**, 295 (1934). — [3]) Pharm. Ztg. **77**, 1165 (1932).

und unter vorsichtigem Schütteln in 5 *ccm* 30%iger Natronlauge gegossen. Die Lösung des Veronals nimmt orangegelbe Färbung an, das Luminal ist hell citronengelb.

Einen Beitrag zu den Reaktionen des Veronals, Luminals, Atophans und Novatophans veröffentlicht L. Ekkert[1]). Es werden Farbenreaktionen beschrieben, die mit seleniger Säure und Schwefelsäure erhalten werden. Fügt man zur Mischung von 0,01—0,02 *g* Veronal und ebensoviel pulverförmiger seleniger Säure 1 *ccm* Schwefelsäure und erhitzt über freier Flamme vorsichtig, so färbt sich die Lösung allmählich grün, nachher tief smaragdgrün. Verdünnt man die erkaltete Flüssigkeit mit 5 *ccm* Wasser, so fällt rotes Selen aus. Erhitzt man die Mischung von 0,01—0,02 *g* Luminal und ebensoviel pulverförmige selenige Säure und 1 *ccm* Schwefelsäure wie oben, so wird die Flüssigkeit hellgrün, nachher blaßviolett bis hellweinrot, bald braun. Verdünnt man die erkaltete Flüssigkeit mit 5 *ccm* Wasser, so entstehen in der nahezu farblosen Flüssigkeit gelbliche Flocken. Mit seleniger Säure und Schwefelsäure tritt also bei Veronal eine smaragdgrüne, bei Luminal eine blaßviolette bis weinrote Färbung auf. Auch bei Atophan und Novatophan treten mit den Reagenzien Färbungen auf. Fügt man zu 0,01—0,02 *g* Atophan oder Novatophan 1 *ccm* einer mit 0,5 *g* seleniger Säure und 100 *g* Schwefelsäure bereiteten Lösung und erhitzt die Flüssigkeit vorsichtig, so färbt sich diese zunächst gelb, rotgelb, nachher intensiv granatrot.

Nach Ch. Morin[2]) wird die alkalimetrische Bestimmung der Barbitursäure wie folgt ausgeführt: Etwa 0,2 *g* der Probe werden in 30 *ccm* Aceton gelöst; zur Lösung fügt man 4 bis 5 Tropfen einer Thymolblaulösung, die durch Lösen von 1 Teil Thymolblau in 1000 Teilen 95%igem Alkohol hergestellt wird, und titriert mit methylalkoholischer 0,1 n-Kalilauge auf Blau. Durch dieses Verfahren wird die in wäßrigen Lösungen störende Dissoziation der gebildeten Salze vermieden.

Zur Identifizierung einiger Hypnotica der Barbitursäurereihe geben G. W. Hargreaves und H. W. Nixon[3]) einen Beitrag. Man bestimmt den Schmelzpunkt der freien Barbitursäuren. Diese sind in Wasser wenig löslich, dagegen leicht löslich in 5%iger Natronlauge oder Natriumcarbonatlösung; aus den nicht zu verdünnten Lösungen werden die Barbitursäuren durch Mineralsäuren wieder abgeschieden. Es wurden untersucht 1. Diäthylbarbitursäure (Veronal) F = 190—191°; 2. Äthylisopropylbarbitursäure (Ipral) F = 200—203°; 3. Äthyl-n-butylbarbitursäure (Neonal) F = 126—128°; 4. Äthyl-1-methylbutyl-barbitursäure (Nembutal) F = 129—130°; 5. Äthylisoamylbarbitursäure (Amytal) F = 154—156°; 6. Phenyläthylbarbitursäure (Luminal) F = 172—174°; 7. Äthylcyclohexenylbarbitursäure (Phanodorm) F = 171—174°; 8. Allylisopropylbarbitursäure (Allional) F = 138,5—140,5°; 9. Diallylbarbitursäure (Dial, Curral) F = 170—171°. Die Schmelzpunkte der p-Nitrobenzylderivate sind folgende. F: bei 1. + 192°; 2. + 160°; 3. + 146°;

[1]) Pharm. Zentralhalle **73**, 487 (1932). — [2]) Journ. de Pharm. et de Chim. [8] **22** (127), 59 (1935). — [3]) Journ. Americ. Pharm. Assoc. **22**, 1250 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 2324 (1934).

4. + 142°; 5. + 138°; 6. + 182°; 7. + 195°; 8. + 191°; 9. + 190°. Werden 0,05 *g* Barbitursäuren in 5 *ccm* 5%iger Natriumcarbonatlösung gelöst, so werden durch diese Lösung 5 Tropfen 0,1 n-Kaliumpermanganatlösung entfärbt, wenn die Präparate 7 bis 9 vorliegen, dagegen nicht bei den Präparaten 1 bis 6. Mercurisulfat- und Mercurinitratlösungen fällen aus gesättigten Lösungen der Präparate 1 bis 9 Niederschläge, die im Überschuß des Reagenses löslich sind. Gesättigte wäßrige Sublimatlösung reagiert in dieser Weise nur mit den Präparaten 2 bis 4 und 6, 5 und 7. Mit einigen Tropfen Schwefelsäure behandelt, gibt 7 eine orangerote Färbung. Wird je 0,01 *g* der Barbitursäuren mit 1 *ccm* 10%iger Ameisensäure und 4 *ccm* konz. Schwefelsäure behandelt und nach 2 Minuten langem Stehen 1 Minute auf dem Wasserbad erwärmt, so treten folgende Farbenreaktionen auf: 1—4 schwachgelb; 5 grünlichgelb; 6 dunkelrot; 7. rotbraun; 8 keine Reaktion; 9 hellgelb, grünlich. Wird 0,1 *g* der Barbitursäuren mit 1 *ccm* konz. Schwefelsäure und 2 Tropfen 2%iger Natriumnitritlösung erst kalt und dann heiß auf dem Wasserbad behandelt, so werden folgende Farbreaktionen erhalten: 1—5 keine; 6 gelb, 7 orangerot; 8. keine; 9 kalt schwach gelb, heiß rot.

Über die approximative Schnellbestimmung des Barbitalgehaltes im Harn und in Arzneimitteln berichtet H. Oettel[1]). Die Methode ist geeignet, bei Vergiftungsfällen in wenigen Minuten durch Nachweis der annähernden Barbitalmenge im Harn die Diagnose zu klären. 10 *ccm* Harn werden in einem Scheidetrichter mit einigen Tropfen 0,1 n-Salzsäure angesäuert und mit 20 *ccm* Chloroform 15 Sekunden lang geschüttelt. Die Chloroformschicht wird durch ein mit Chloroform benetztes Hartfilter filtriert. Je 2 *ccm* der klaren, fast farblosen Chloroformlösung werden in drei Reagensgläsern A, B und C gegeben. Von einer 0,2%igen Lösung von Kobaltacetat in absolutem Methylalkohol gibt man zu A 0,05, zu B 0,1 und zu C 0,15 *ccm* und nach dem Umschütteln die gleichen Mengen einer 0,2%igen Lösung von Lithiumhydroxyd in absolutem Methylalkohol. Alle Lösungen müssen in Mikropipetten oder -büretten abgemessen werden. Entsteht in allen drei Proben oder nur in den Proben B und C eine intensive Blaufärbung, so enthält der Harn mehr als 20 *mg*-% eines Barbitursäurederivates. Ist die Probe in A und B positiv, in C dagegen negativ oder verschwindet sie in etwa 1 Minute, so enthält der Harn etwa 10 *mg*-% Barbitursäure. Ist nur A deutlich positiv, die Blaufärbung aber schon in B sehr vergänglich, so enthält der Harn etwa 5 *mg*-% Barbitursäure. Waren alle drei Proben oder nur B und C positiv, so wird die restliche Chloroformlösung mit der gleichen Menge Chloroform verdünnt, nochmals in der gleichen Weise geprüft und umgerechnet. Die beschriebene Methode kann selbstverständlich in entsprechender Weise auch zur Bestimmung des approximativen Barbitalgehaltes von Arzneimitteln angewendet werden.

In einem Beitrag zu den Reaktionen des Adalins und Bromurals[2]) teilt L. Ekkert[3]) Reaktionen mit, die mit alkalischer Diazo-

[1]) Arch. der Pharm. **274**, 1 (1936). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **103**, 463 (1935). — [3]) Pharm. Zentralhalle **75**, 535 (1934).

benzolsulfosäure, mit m-Dinitrobenzol und Alkali und mit Resorcin-Schwefelsäure eintreten. Fügt man zu 4 *ccm* einer Lösung von 0,10 *g* Sulfanilsäure in 15 *g* Wasser und 5 *ccm* 5,0 n-Salzsäure 1 *ccm* einer 0,7%igen Natriumnitritlösung, streut in die Flüssigkeit 0,01—0,02 *g* Adalin und macht mit Kali- oder Natronlauge alkalisch, so färbt sich die Flüssigkeit beim Erhitzen schon rosenrot. Nimmt man anstatt Alkalilauge eine oder zwei Pastillen Kalium- oder Natriumhydroxyd und bewegt die Probierröhre etwas zur Beschleunigung der Lösung des Kaliumhydroxyds, so färbt sich die heiß gewordene Lösung rosenfarbig. Bromural gibt mit alkalischer Diazobenzolsulfosäure beim Erhitzen ebenfalls eine rosarote Färbung. Die Mischung von etwa je 0,01 *g* Adalin, m-Dinitrobenzol und etwa 3 *ccm* 2 n-Natronlauge färbt sich nach kurzem Sieden braunstichig rot. Dieselbe Färbung tritt auch bei Bromural ein. Erhitzt man die Mischung von 0,02 *g* Adalin, 0,01 *g* Resorcin und 2 *ccm* Schwefelsäure, so wird die Flüssigkeit braunstichig rot, ebenso bei Bromural. Die abgekühlte Flüssigkeit, mit 5 *ccm* Wasser verdünnt, riecht baldrianähnlich. Erhitzt man mit Natronlauge und Jodjodkaliumlösung, so tritt beim Erhitzen bei Adalin und Bromural Jodoformgeruch auf. Die Reaktionen sind den Alkylgruppen zuzuschreiben. E. Schubert.

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

Lina Keil. P. Haas.

Für die Halbmikrobestimmung von Kohlenstoff in biologischen Flüssigkeiten hat T. Osuka[1]) die Apparatur von M. Nicloux[2]) für Mikrobestimmungen vereinfacht und dadurch eine schnelle, serienmäßige Bestimmung von Kohlenstoff im Harn und Blut ermöglicht. Er nimmt vor allem apparative Änderungen vor, die dazu dienen, ein für die genaue Durchführung der Bestimmung erforderliches Vakuum, auch beim stärkeren Erhitzen, zu halten. Um dies zu erreichen, ersetzt Osuka die Gummistopfen durch lange Glasschliffe, die mit Schmiermitteln eingefettet werden, die keinen Kohlenstoff enthalten. Pyrophosphorsäure ist für diese Zwecke sehr geeignet. Befeuchten mit Wasser erleichtert das Auseinandernehmen des Schliffs nach der Analyse. Durch die an dem Kalilaugebehälter und dem Schwefelsäurebehälter angebrachten Glashähne wird ein gutes Vakuum in der Apparatur erzielt. Als Schmiermittel für den Glashahn des Schwefelsäurebehälters kann entweder Schwefelsäure oder Pyrophosphorsäure verwendet werden. Den Glashahn oberhalb des Kalilaugebehälters schmiert man am besten mit einer dünnen Schicht Vaselin ein. Das häufig auftretende und lästige Steigen und Klettern des Reaktionsgemisches wird dadurch beseitigt, daß das Reaktionsgefäß zu einer Kugel ausgeblasen ist, deren Rohr sich oberhalb der Kugel verengt und allmählich zum Schliff hin wieder breiter wird. Steigt nun doch etwas Reaktionsgemisch in die Höhe, so gelangt es in das unterhalb der Kalilaugebirne rechtwinklig gebogene Rohr mit Kugel-

[1]) Biochem. Ztschrft. **244**, 284 (1932). — [2]) Bull. de la soc. de chim. biol. **9**, 639, 758 (1927); **10**, 1271 (1928).

ansatz. Die Apparatur ist auf das Doppelte vergrößert. Osuka legt auf die Reinheit der zur Bestimmung verwendeten Reagenzien besonderen Wert. Das bisweilen starke Schäumen bei der Analyse wird durch Verwendung eines Zusatzes einer im Mörser verriebenen Mischung von geglühter Kieselgur und Natriumsulfat (0,05:1) behoben.

Herstellung der Reagenzien: 1. Kaliumdichromat, p. a., gepulvert. 2. Silberdichromat. Man löst 5 *g* Kaliumdichromat in 75 *ccm* Wasser und versetzt mit einer Lösung von 5 *g* Silbernitrat in 25 *ccm* Wasser. Der Niederschlag wird abgesaugt, gewaschen und bei 110—115° getrocknet. 3. Etwa 2 n-Kalilauge (frei von Kohlensäure). Man löst 150 *g* KOH in 1 *l* Wasser und gibt eine kochende Lösung von 10 *g* $Ba(OH)_2$ in 100 *ccm* Wasser hinzu. 4. 0,05 n-Kalilauge und 0,05 n-Salzsäure. 5. Natriumsulfat, p. a., wasserfrei.

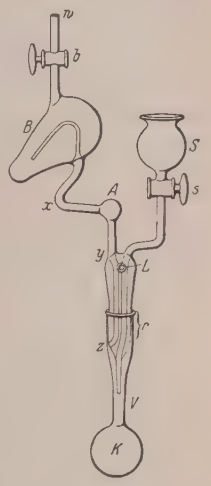


Abb. 61.

Mit der in der Abb. 61 wiedergegebenen Apparatur lassen sich 3,5 bis 9 *mg* Kohlenstoff bestimmen. Für eine Bestimmung genügt 1 *ccm* normaler menschlicher Harn. Die Kugel K wird mittels einer Pipette mit dem zu untersuchenden Harn beschickt und mit der 2½fachen Menge Natriumsulfat versetzt. Dann fügt man etwa 0,12 *g* Silberbichromat und 0,43 *g* Kaliumbichromat hinzu. Durch das Rohr w läßt man 1—1,2 *ccm* carbonatfreie Kalilauge in die Birne B einfließen. In das Schwefelsäuregefäß S gibt man 1 *ccm* konz. Schwefelsäure. Nach dem Evakuieren der Apparatur gibt man nach Schließen von Hahn b in das Rohr w kohlensäurefreies Wasser zum Abdichten von b. Hierauf taucht man den Apparat in siedendes Wasser und destilliert schnell. Dann nimmt man den Apparat aus dem Wasser und bringt ihn in ein für diese Bestimmungen konstruiertes, heizbares Gestell. Nach Abkühlen der Kugel K läßt man durch s vorsichtig 10 *ccm* konz. Schwefelsäure zufließen. Steigt das Reaktionsgemisch hoch, so unterbricht man das Erhitzen und gibt durch s einige Tropfen Schwefelsäure. Nach ungefähr 25 Minuten ist die Gasentwicklung beendet. Bei r nimmt man den Apparat auseinander und gießt die Kalilauge durch das Rohr w in ein Zentrifugenglas, das man in ein siedendes Wasserbad stellt. Nun versetzt man mit ungefähr 5—7 *ccm* einer heißen 10%igen $BaCl_2$-Lösung und zentrifugiert 45 Sekunden. Die überstehende Flüssigkeit wird abgegossen. Zum Niederschlag gibt man heißes, NH_3-haltiges Wasser (auf 100 *ccm* destilliertes Wasser 4 Tropfen einer 10%igen Ammoniaklösung) und zentrifugiert abermals 45 Sekunden. Ein Zusatz von wenig Alkohol verhindert das Kriechen des $BaCO_3$-Niederschlags. Nach Abgießen der Flüssigkeit wird der Niederschlag mit 20 *ccm* 0,05 n-Salzsäure versetzt (Methylrot), die Lösung in einen Erlenmeyerkolben gegossen und mit 0,05 n-Kalilauge sofort titriert.

Die Menge des Kohlenstoffs, ausgedrückt in *mg*, berechnet sich aus der Anzahl *ccm* der verbrauchten Salzsäure.

Aus den in zahlreichen Tabellen zusammengestellten Werten ergibt sich die Brauchbarkeit der Apparatur für klinische Untersuchungen.

Lina Keil.

Mikrochemie[1]). E. Herzfeld[2]) beschreibt eine neue Modifikation der Folinschen Harnsäurebestimmung[3]) für alle Körperflüssigkeiten. *Reagenzien:* 1. *Harnsäurereagens* = „Phenolreagens" nach O. Folin und W. Denis[4]), unwesentlich modifiziert. 2. Gesättigte *Soda*lösung. 3. *Uranlösung* nach O. Folin und Ph. A. Shaffer[5]). 4. *0,01 n-$KMnO_4$-Lösung.* 5. *Tyrosin-Stammlösung* nach Herzfeld und Klinger (a. a. O.). Sie ist, unter Toluol aufbewahrt, jahrelang haltbar. Zur Herstellung der *Vergleichslösung*[6]) pipettiert man je 1 *ccm* Stammlösung (= 1 *mg* Tyrosin) in einen Meßcylinder, versetzt mit 5 *ccm* (1), mischt, fügt 50 *ccm* (2) zu, füllt mit destilliertem Wasser auf 100 *ccm* auf, mischt und filtriert nach einigen Minuten durch ein Doppelfilter. Zur Umrechnung auf Harnsäure dient der empirische Faktor 1,45. Die geringste im Vergleich mit dem Leerversuch meßbare Harnsäuremenge ist 0,3 *mg*. Nach Versuchen des Verfassers wird bei der Enteiweißung von Körperflüssigkeiten nach Folin-Wu (a. a. O.) ein Teil der Harnsäure mitgefällt. Wohl aber läßt sich die Enteiweißung mit dem Harnsäurereagens selbst ausführen.

Bestimmung präformierter und zugesetzter Harnsäure im Harn: 10 *ccm* Harn werden, mit 5 *ccm* 0,2%iger Li_2CO_3-Lösung und 2,5 *ccm* (3) gemischt, einige Minuten stehen gelassen. Daneben werden 10 *ccm* des gleichen Harns mit 5 *ccm* einer 0,2%igen Harnsäure-Li_2CO_3-Lösung und 2,5 *ccm* (3) angesetzt. Beide werden filtriert, von den Filtraten werden je 1,75 *ccm* [= 1 *ccm* Harn] mit 10 *ccm* (1) gemischt und durch ein Schleicher & Schüll-Filter Nr. 604 (7 *cm*) filtriert[7]). Man spült mit 10 × 2,5 *ccm* Wasser nach, bis das Filtrat farblos erscheint, ergänzt mit Wasser auf 40 *ccm*, mischt und pipettiert die Hälfte in einen anderen 100 *ccm*-Meßcylinder. Jede Probe entspricht 0,5 *ccm* Harn. Man versetzt die eine Probe tropfenweise mit (4) unter Umschütteln, bis die grasgrüne Färbung verschwindet und ein rötlicher Oberflächenschimmer erscheint. Dann wird 1. diese, 2. die nicht oxydierte Mischung mit je 50 *ccm* (2) versetzt, mit Wasser bis 100 *ccm* aufgefüllt, gemischt, nach etwa 5 Minuten Stehens durch ein Doppelfilter filtriert und im Colorimeter mit frisch

---

[1]) Fortsetzung und Schluß des Berichtes in Heft 7/8 dieses Bandes; vergl. diese Ztschrft. **107**, 299 (1936). — [2]) Mikrochemie **15**, 305 (1934). Siehe: E. Herzfeld und R. Klinger, Biochem. Ztschrft. **88**, 284 (1918). E. Steinberger, Dissertation, Zürich 1920. H. Hotz, Dissertation, Zürich 1922. — [3]) O. Folin und W. Denis, Journ. of Biol. Chem. **12**, 245 (1912); vergl. diese Ztschrft. **53**, 533 (1914). Tyrosinbestimmung von O. Folin und A. B. Macallum, Journ. of Biol. Chem. **13**, 363 (1912). Spätere Verbesserungen Folins, unabhängig von Herzfeld, vergl. diese Ztschrft. **97**, 453 (1934). — [4]) a. a. O. S. 239. — [5]) Ztschrft. f. physiol. Chem. **32**, 552 (insb. 567) (1901). — [6]) Statt einer Harnsäurelösung, deren Färbung zu rasch verblaßt. — [7]) Das Weitere gilt für jede der beiden Proben.

bereiteter Vergleichslösung (s. unter 5) verglichen. Das Colorimetergefäß mit der Probelösung stellt man auf Schichtdicke 10 *mm*, bei schwachblauen Lösungen auf 50 *mm*; im anderen Gefäß ist die Tyrosinvergleichslösung. Zugesetzte Harnsäure ist fast zu 100% wiederzufinden.

Bei Blut und anderen eiweißhaltigen Körperflüssigkeiten ist die Vorbehandlung mit (3) nur dann nötig, wenn die Flüssigkeiten ähnliche Phosphatmengen enthalten wie Harn: Man versetzt 2 *ccm* Serum mit 0,1 *ccm* 0,2%iger Li_2CO_3-Lösung, vom gleichen Serum 2 *ccm* mit 0,1 *ccm* einer 0,2%igen Harnsäure-Li_2CO_3-Lösung, fügt zu jedem Anteil 10 *ccm* (1). schüttelt und filtriert. Der Niederschlag wird mit $10 \times 2{,}5$ *ccm* Wasser gewaschen, bis das Filtrat farblos ist. Weiter wie bei Harn. 97% der zugesetzten Harnsäure werden wiedergefunden. Meist erhält man nach der Oxydation so schwach blau gefärbte Lösungen, daß Colorimetrie unmöglich ist. Multiplikation des auf 10 *mm* Schichtdicke der Vergleichslösung umgerechneten Ablesungswertes mit 14,5 ergibt direkt den Harnsäuregehalt von 100 *ccm* der Körperflüssigkeit. Die Methode wurde auf Vollblut und Serum von Menschen und einigen Tierarten sowie auf 50 verschiedene Körperflüssigkeiten angewendet.

Harnsäurebestimmung in Erythrocyten: Mit physiologischer Kochsalzlösung bis zur negativen Sulfosalicylsäurereaktion gewaschene Körperchen werden mit physiologischer Kochsalzlösung auf das Ausgangsvolumen aufgefüllt und wie oben verarbeitet.

Das Prinzip der *polarographischen Mikrobestimmung von Cystin und Cystein in Hydrolysaten einiger Proteine* von R. Brdička[1]), die nur eine Berechnung der Summe (Cystin + Cystein) ermöglicht, ist bereits auseinandergesetzt[2]). Bester Bereich 5×10^{-6} bis 10^{-4} m. Benutzt man 1 *ccm* einer solchen Lösung zur Elektrolyse, so kann man 1,2—2,4 γ bestimmen. Der Sauerstoff braucht aus der Lösung nicht entfernt zu werden. Dauer der Elektrolyse 3 Minuten. *Ausführung:* 1. *Die Messung* erfolgt mit der bekannten polarographischen Apparatur. *Tropfgeschwindigkeit:* 1 Tropfen/3—4 Sekunden. Man legt 4 V an, entsprechend einem Spannungszuwachs von 200 mV je Radumdrehung. Die Kurven werden zwischen 0,8 und 2 V aufgenommen. Durch die Ordinaten der Polarogramme kann man die Stärke des Diffusionsstroms der $Co^{\cdot\cdot}$-Abscheidung und die Höhe des Maximums messen. 2. *Entwerfen der Eichkurve mit Keratin:* 0,025—0,1 *g* reines Wollgarn wird mit 10—25 *ccm* 5 n = 18,23%iger Salzsäure in einem 50 *ccm*-Erlenmeyerkolben mit eingeschliffenem Rückflußkühler 6 Stunden unter Zusatz einiger Markovnikoff-Capillaren gekocht. Man verdünnt das Hydrolysat mit destilliertem Wasser auf 100 *ccm*, filtriert und titriert die Säurenormalität. Nun werden vom Hydrolysat Lösungen bereitet, die 0,01 n an $CoCl_2$ (zugleich in 0,1 n-NH_4Cl- und 0,1 n-NH_4OH-Lösung) sind. (Einzelheiten im Original.) Die mit verschiedenen Cystinkonzentrationen in diesen Gemischen aufgenommenen

[1]) Mikrochemie **15**, 167 (1934). Siehe J. Heyrovský, Mikrochemie **12**, 25 (1932); vergl. diese Ztschrft. **92**, 324, 330 (1933). R. Brdička, Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie **5**, 112, 148, 238 (1933); vergl. diese Ztschrft. **99**, 300 (1934). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **96**, 203 ff., 207 (1933).

Polarographenkurven werden zur Zeichnung der *Eichkurven* verwertet. (Im Original.) Die Stärke des katalytischen Stromes, die man als Maß der Cystinkonzentration annimmt, wird ausgedrückt durch die Differenz zwischen dem Diffusionsstrom der Co-Ausscheidung und dem Minimalstrom, der auf das Maximum der Abscheidung folgt. Da der katalytische Strom allmählich an Stärke verliert, ist die Elektrolyse nur mit frischen Lösungen auszuführen, spätestens 15 Minuten nach der Mischung.

Analysenbeispiel: Ein wie oben bereitetes Hydrolysat wird, nach Auffüllen auf 100 *ccm* und Filtration, gegen die Ammoniaklösung titriert, die zur Bereitung der Elektrolyselösungen verwendet wird. Salzsäure: 0.45 n. Vom Hydrolysat werden nacheinander vier Lösungen hergestellt (Tabellen im Original). Von jeder dieser Lösungen werden zur Kontrolle zwei Portionen bereitet. Nach der Elektrolyse wird die Cystinkonzentration in den Lösungen 1 und 2 von Eichkurve I, in den Lösungen 3 und 4 von II abgelesen. Die Werte 1 und 3, bezw. 2 und 4 müßten einander gleich sein.

Cystin im Menschenhaar: 0,5—0,7 *mg* Haar (einzelnes Haar von 6—8 *cm* Länge) werden in 1 *ccm* 5 n-Salzsäure 6 Stunden in einem 10 *ccm*-Reagensglas mit eingeschliffenem Rückflußkühler hydrolysiert. Dann verdünnt man mit Wasser auf 10 *ccm*, neutralisiert die Salzsäure mit Ammoniak und bereitet Lösung 2 und 4. Man benutzt dieselben Eichkurven. *Fehler:* $\pm 7\%$ der Gesamtcystinmenge.

In Menschenserum-Albumin und -Globulin: 0,5 *ccm* (0,51 *g*) Menschenserum wird wie oben 10 Stunden mit 20—25 *ccm* 4 n-Salzsäure hydrolysiert. Eine gleiche Serummenge wird mit zu 50% gesättigter $(NH_4)_2SO_4$-Lösung wie üblich fraktioniert (Gesamtvolumen 5 *ccm*). Beide Fraktionen werden in gleicher Weise wie das Serum hydrolysiert. Dann wird jedes der drei Hydrolysate mit Wasser auf 100 *ccm* gebracht, filtriert und für die Polarographie wie oben vorbereitet[1]). Es empfehlen sich höchstens 20—50fache Verdünnungen der Hydrolysate. Man neutralisiert nur mit NH_4OH. (Tabellen und Kurven im Original.)

E. Herzfeld[2]) mißt Lipasewirkungen an der Intensitätsabnahme des Tyndallkegels in einer trüben wäßrigen Tributyrinlösung. *Reagenzien:* 1. *Puffer:* Frisch hergestellte 1%ige $NaHCO_3$-Lösung, die nach den entsprechenden Zusätzen auf 0,5% gebracht wird. 2. 1%ige *Tributyrinstammlösung* (Lösung von Tributyrin in absolutem Alkohol). 3. 10%ige *Gummi arabicum-Lösung:* Aus Gummi arabicum des Handels wird eine etwa 30%ige Lösung durch kaltes Verreiben hergestellt. Dann mischt man mit etwa 10 *ccm* verdünnter Salzsäure, fällt das Gummi mit 95%igem Alkohol, gießt die Lösung ab, löst den Rückstand in Wasser und fällt wieder mit Alkohol. Vom getrockneten Niederschlag wird in der Kälte die 10%ige wäßrige Lösung hergestellt, die, wenn nötig, durch Zentrifugieren geklärt wird. Die Lösung ist haltbar.

---

[1]) Bei der Albuminfraktion sind NH_4-Ionen von der Trennung her vorhanden. — [2]) Mikrochemie **15**, 227 (1934).

Prüfung der Empfindlichkeitsgrenze verschiedener Lipasepräparate (meist aus Pankreas): Von frisch bereiteten 0,1—1%igen Lösungen in (1) wird eine Reihe hergestellt. Röhrchen 1 enthält 1 *ccm* der Lipaselösung, Röhrchen 2 dasselbe + 1 *ccm* (1). Alle übrigen Röhrchen enthalten je 1 *ccm* (1). Man mischt den Inhalt von Röhrchen 2, pipettiert davon 1 *ccm* in Röhrchen 3, mischt, pipettiert aus Röhrchen 3 in Röhrchen 4, bis bei wirksamen Lösungen die 20. Röhre erreicht ist. Zur Herstellung der frisch zu bereitenden Tributyrinversuchslösung bringt man in einen 200 *ccm*-Erlenmeyerkolben 3 *ccm* (3) und 97 *ccm* Wasser, mischt, pipettiert 20 *ccm* heraus und versetzt die restlichen 80 *ccm* unter stetem Mischen mit 20 *ccm* (2). Je 1 *ccm* davon kommt in jedes Röhrchen. Bei Anwesenheit von Lipase tritt in den ersten Röhrchen schon bei Zimmertemperatur sehr bald eine Aufhellung ein, die nach 1stündigem Stehen maximal wird. Sofort nach dem Abfüllen der Lösungen wird im Tyndallmeter der Anfangstyndallwert, bezw. der Nullpunkt[1]) im letzten Röhrchen bestimmt. Diese Werte sind nach 1stündigem Stehen und Mischen zu kontrollieren. Nach 1 Stunde entleert man das Röhrchen, vom ersten beginnend, in den Quarzbehälter des Tyndallmeters und verändert die Schichtdicke des Tyndallkegels, bis dessen Intensität der des Standardstabes (1 *mm*) gleich ist. Röhrchen mit doppeltem Nullwert: Kleinste meßbare Lipasewirkung. Vom Nullwert bis etwa zur Hälfte der Reihe besteht ein gewisser Parallelismus zwischen gelöster Menge und Tyndallwert; von da an beginnt ein schwankender Abfall. Herzfeld empfiehlt, bei unbekannter Lipasewirkung den doppelten Nullwert der Reihe einer Fermentwirkung von 0,0003 *mg* Trypsin Henning gleichzusetzen.

Bei Anwendung dieser Methode auf *alkalische Körperflüssigkeiten* werden diese direkt mit (1) verdünnt, die sauer reagierenden werden zuerst mit festem Natriumbicarbonat neutralisiert, dann auf eine Alkalität von 1% gebracht.

F. Feigl und O. Frehden[2]) weisen einige Enzyme[3]) mittels bekannter Reaktionen auf die Produkte ihrer Wirkung nach: *Urease:* In dem Apparat (Feigl, Tü. R., S. 140, Abb. 15) wird 1 Tropfen Probelösung mit 1 Tropfen 10%iger Harnstofflösung vereinigt und der Trichteraufsatz mit einem Filtrierpapierscheibchen bedeckt, das mit Mn-Ag-Lösung imprägniert ist[4]). Urease: Schwärzung des Papiers nach etwa 10 Minuten. *Zymase:* In dem Apparat (Tü. R., S. 140, Abb. 13) wird 1 Tropfen Probelösung mit 1 Tropfen 5%iger Glucoselösung vereinigt. Zymase: Nach etwa 10 Minuten wird 1 Tropfen von mit Phenolphthalein geröteter Na_2CO_3-Lösung entfärbt[5]). *Polypeptidasen:* Man setzt zu 1 Tropfen Probelösung etwas Diketopiperazin[6]) und läßt einige Stunden

[1]) Häufigster Wert 1,5 mm Schichtdicke gegen 1 *mm* Standardstab. — [2]) F. Feigl, Tü. R., S. 422 (1935). — [3]) Nach anderer Methodik von B. N. Sastri und M. Sreenivasaya, Mikrochemie **14**, 159 (1933/34); vergl. diese Ztschrft. **101**, 451 (1935). — [4]) F. Feigl, Mikrochemie **13**, 129 (1933); vergl. diese Ztschrft. **99**, 202 (1934). — [5]) F. Feigl und P. Krumholz, Mikrochemie **8**, 131 (1930); vergl. diese Ztschrft. **99**, 203 (1934). — [6]) E. Abderhalden und H. Schmidt, Ztschrft. f. physiol. Chem. **72**, 37 (1911); vergl. diese Ztschrft. **52**, 253 (1913).

bei 35° stehen. Positiv: Blaufärbung nach Erhitzen mit etwas Ninhydrin[1]). *β-Glucosidasen* (Emulsin): Man bringt 1 Tropfen Probelösung in den Apparat (s. bei Urease), gibt etwas Amygdalin zu und bedeckt den Trichteraufsatz mit einem mit Benzidin-Cu-acetat getränkten Filterscheibchen[2]). Positiv: Bläuung. *Lipase:* Man bringt in zwei Mikrotiegel je 1 Tropfen Ricinusölemulsion und in einen der Tiegel 1 Tropfen Probelösung. Nach ½ Stunde wird der Esternachweis nach F. Feigl, V. Anger und O. Frehden[3]) geführt. Er ist bei Anwesenheit von Lipase negativ. Blindprobe: Violett. *Katalase:* 1 Tropfen Probelösung wird mit 1 Tropfen 3%iger H_2O_2-Lösung 1 Stunde stehen gelassen. Positiv: Nach Zusatz von Ti-Salz keine oder nur geringe Gelbfärbung. Blindprobe: Orangegelb. P. Haas.

[1]) E. Abderhalden und H. Schmidt, a. a. O. — [2]) Literatur siehe bei F. Feigl und L. Badian, vergl. diese Ztschrft. **106**, 112 (1936). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **106**, 124 (1936).

Druckfehlerberichtigung.

In Heft 1/2 des Bandes **106** muß es heißen auf Seite 77, Zeile 8/9 von oben „Kesselspeisewasser" statt „Kesselwasser", Zeile 24 von oben „0,01 n-$K_2Cr_2O_7$-Lösung" statt „0,01 n-$K_2C_2O_7$-Lösung".

In Heft 4/6 des Bandes **106** sind durch Umstellung des Drucksatzes die auf Seite 237 gehörenden Fußnoten auf Seite 238 stehen geblieben.

In Heft 7/8 des Bandes **106** muß es auf Seite 280, Zeile 16 von oben heißen „Carotinoide" statt „Carotenoide".

In Heft 9/10 des Bandes **106** muß es auf Seite 365, Zeile 19 von oben heißen „Appretur" statt „Apparatur".

In Heft 11/12 des Bandes **106** muß es auf Seite 442, Zeile 2 von oben heißen „ins Gewicht" statt „ins Gesicht".

In Heft 1/2 des Bandes **107** muß es auf Seite 19, Zeile 18 von unten heißen „Sulfattitrationen" statt „Sultattitationen".

Die Explosionsgefahr der Überchlorsäure.

Von
Oskar Hackl.

Chemisches Laboratorium der Geologischen Bundesanstalt Wien.

[Eingegangen am 16. November 1936.]

In einer Arbeit über „Das Verhalten der Überchlorsäure bei analytischen Arbeiten" schreibt E. Deiß[1]): „Ein Hinweis auf die Gefährlichkeit einer solchen Weiterverarbeitung der Alkohol und Überchlorsäure enthaltenden Filtrate ..... konnte in der Literatur an keiner Stelle gefunden werden." Die Nachschrift auf S. 14 erwähnt bereits die betreffende Stelle in dem vorzüglichen Buch „Ausführung quantitativer Analysen" von H. und W. Biltz. Ich habe außer dieser schon vor etlichen Jahren noch mehrere andere eindringliche Warnungen gelesen (auch im Chem. Zentrbl.), darunter eine Spezialarbeit über diesen Punkt. Da nach Deiß diese Gefährlichkeit nicht allgemein bekannt ist, so führe ich diejenigen Stellen an, welche gegenwärtig ohne großen Zeitaufwand wiedergefunden werden konnten, vor allem aus der in praktischer Hinsicht so außerordentlich wertvollen und doch bei uns wenig verbreiteten amerikanischen Literatur:

W. F. Hillebrand und G. E. F. Lundell schreiben in ihrer Applied Inorganic Analysis auf S. 37: „Während Überchlorsäure von 70% ohne Gefahr bei 200° erhitzt werden kann, so kann es gar nicht genug hervorgehoben werden, daß Berührung der kochenden unverdünnten Säure oder heißer Überchlorsäuredämpfe mit organischer Substanz, oder sogar leicht oxydierbarer anorganischer Substanz, wie z. B. Verbindungen des dreiwertigen Antimons, zu ernsten Explosionen führt. Zum Beispiel hatten wir eine Explosion, als heiße Dämpfe der in einem Destillierkolben siedenden Säure in Berührung mit einem Gummistopfen kamen, der das Ableitungsrohr mit einem Kühler verband; und in einem anderen Fall, als Überchlorsäure in einer Schale auf einer heißen Platte erhitzt wurde, nachdem eine verdünnte Lösung der Säure und Alkohol soweit als möglich auf dem Wasserbad eingedampft, mit Wasser verdünnt und nochmals eingedampft worden war."

In A System of Qualitative Analysis for the Rare Elements von A. A. Noyes und W. C. Bray sind mehrere bezügliche Stellen. So

[1]) Diese Ztschrft. **107**, 13 (1936) letzter Absatz.

Seite 32: „Beim Zerstören organischer Substanz mit HNO_3 und $HClO_4$ müssen die in der Vorschrift gemachten Angaben sorgfältig befolgt werden, besonders in der Hinsicht, daß die Substanz mit den Säuren zuerst nur auf einem Wasserbad erhitzt wird, nicht über einer Flamme, und daß frische Salpetersäure so lange zugegeben wird als noch irgendeine Einwirkung stattfindet; andernfalls können heftige Explosionen erfolgen, durch welche die Schale zu Staub zerrissen wird, besonders bei Proben, die Alkohole enthalten." Und Seite 286: „Explosionen mit Überchlorsäure. Eine kalte Lösung von 3 *ccm* 9 n-$HClO_4$-Lösung und 10 *ccm* 95%igem Alkohol wurde mit trockenem HCl-Gas gesättigt und auf einer kleinen Flamme eingedampft: Als sie konzentriert war, ereignete sich eine starke Explosion. Der Versuch wurde 5—6mal wiederholt mit der Abänderung, daß die kalte Lösung 2—3fach verdünnt und vor dem Eindampfen 15—30 Minuten lang erhitzt wurde: In zwei Fällen trat ungefähr zu der Zeit, als starkes Rauchen begann, eine heftige Explosion ein, welche die Schale zersplitterte und die Eisenstange des Stativs verbog; aber bei den übrigen Versuchen, welche anscheinend genau gleichartig waren, erfolgte keine Explosion und die Überchlorsäure verdampfte.

500 *mg* Sb als Sb_2O_3 wurden mit Wasser befeuchtet, mit 3 *ccm* 9 n-$HClO_4$-Lösung versetzt; die Mischung wurde in einer offenen Schale auf einem Drahtnetz über einer Gasflamme bis zu starkem Rauchen eingedampft: In einem von zwei Versuchen gab es eine schwere Explosion, welche die Schale zersplitterte. Der Versuch wurde mehrere Male wiederholt mit der Abänderung, daß das Sb_2O_3 vorher mit konz. Salpetersäure oder mit Bromwasserstoffsäure und Salpetersäure erhitzt wurde: In keinem Fall war eine heftige Reaktion bemerkbar, sogar als das Abrauchen der Überchlorsäure einige Zeit fortgesetzt wurde."

H. S. Washington schreibt über die Kalitrennung in seiner Chemical Analysis of Rocks, IV. Auflage, S. 236: „..... immer, oder fast immer, besteht bei der Perchloratmethode Explosionsgefahr ..... Die Kollegen im Geophysikalischen Laboratorium, welche die Perchloratmethode versucht haben, stimmen mit dieser Verurteilung überein ..... Eine andere neue Methode ist die von G. F. Smith, mit Butylalkohol, der etwas Überchlorsäure enthält, aber hierbei ist die Verwendung eines solchen siedenden Alkohols schwer in Einklang zu bringen mit der allgemeinen Feststellung, daß heiße Mischungen von Überchlorsäure mit organischer Substanz zur Explosion neigen."

Seite 237: „Zu Vorsicht muß geraten werden bezüglich der Perchloratmethode für Kali. Verschiedene Autoritäten warnen eindringlich vor der Gefahr von Explosionen, möglicherweise schweren, wenn Überchlorsäure mit organischer Substanz erhitzt wird. Das gilt ganz besonders für die siedende unverdünnte Säure oder ihre Dämpfe, oder den Zusatz von Äthylalkohol zu heißer Überchlorsäure. Zu kleineren Explosionen neigt

aber sogar die verdünnte Säure. Deshalb sollte auch die verdünnte Säure in Mischung mit Alkohol vorsichtig eingedampft werden, bei so niedriger Temperatur als nur möglich, und am besten vermeidet man dies überhaupt. Rein wäßrige Lösungen von Überchlorsäure und Perchloraten können ohne Gefahr eingedampft werden, aber — wie F. P. Treadwell und W. T. Hall angeben — „eine arge Explosion kann beim Erhitzen der alkoholischen Lösung entstehen."

In meiner eigenen analytischen Tätigkeit ergab sich bei langjähriger Anwendung der Perchloratmethode zur Kaliumtrennung in der Silicatgesteins- und Mineralwasseranalyse nie eine Explosion. Allerdings wurde — in Kenntnis der Gefahr — auch niemals das alkoholhaltige Filtrat erhitzt oder eingedampft. Wurde zwecks besonderer Sicherheit eine Kontrolle der erreichten Trennung vom Natrium angestrebt, so wurde zuerst die Trennung mit Platinchlorid ausgeführt und anschließend das gewogene Kaliumplatinchlorid (nach Entfernung des Platins usw.) der Perchloratrennung unterworfen, nie aber umgekehrt.

Bemerkung zu der Arbeit von Prof. Dipl. Ing. **Deiß**:

„Über das Verhalten der Überchlorsäure bei analytischen Arbeiten".

Von

Julius Meyer und Walter Spormann.

[Eingegangen am 14. Dezember 1936.]

Im laufenden Jahrgang dieser Zeitschrift beschreibt Herr Deiß[1]) eine Explosion, die beim Eindampfen eines alkohol- und überchlorsäurehaltigen Filtrates eintrat. Als Ursache dieser Explosion wird das Entstehen des sehr explosiven Esters der Überchlorsäure vermutet. Nach der Beschreibung hätte sich aus einem Gemisch von wasserhaltiger Überchlorsäure (70%iger Überchlorsäure des Handels) und Alkohol der sehr explosive Äthylester der Überchlorsäure gebildet. Dieser Vermutung stehen jedoch alle ergebnislos verlaufenen Versuche, auf diese naheliegende Weise den Äthylester der Überchlorsäure darzustellen, gegenüber[2]).

Zu den Estern der Überchlorsäure gelangt man, wenn man von Alkohol und Säure ausgehen will, nur bei Anwendung wasserfreier Substanzen. Diese Tatsache ist nach den Vorstellungen von

[1]) Diese Ztschrft. **107**, 8 (1936). — [2]) Julius Meyer und W. Spormann, Ztschrft. f. anorg. Chem. **228**, 341 (1936) und W. Spormann, Dissertation, Breslau 1936. H. Roscoe, Ann. der Chem. **124**, 124 (1862).

A. Hantzsch[1]) über den Bau der Säuren auch verständlich. Nach den Untersuchungen dieses Forschers müssen wir annehmen, daß zur Esterbildung nur die Pseudoform einer Säure fähig ist. In ihrer wäßrigen Lösung ist aber bei der ganz stark dissoziierten Überchlorsäure, die „auch noch die geringsten Beträge an basischer Kraft zur Salzbildung auszunutzen" vermag[2]), das Gleichgewicht zwischen Pseudoform und dissoziierter Form völlig zu Gunsten der letzteren verschoben. Als Beweis kann auch die Tatsache angesehen werden. daß noch das Monohydrat der Überchlorsäure, also die wasserärmste Säure der ionisierten Form, in Wirklichkeit kein Säurehydrat, sondern eine Verbindung von vollständigem Salzcharakter (H_3OClO_4) ist. Sein Röntgendiagramm entspricht völlig dem des Ammoniumperchlorats NH_4ClO_4[3]). Es widerspricht aber unseren allgemeinen Anschauungen, daß, wenn schon im Monohydrat keine Pseudoform vorliegt, wir beim Verdünnen der Säure das Auftreten der undissoziierten Form zu erwarten hätten. Erst die wasserfreie Überchlorsäure, die niemals durch einfaches Eindampfen der wäßrigen Lösung entsteht, enthält die Pseudoform, so daß hieraus mit Alkohol sich Ester bilden kann.

Es sind also die mitunter beim Eindampfen von Überchlorsäure mit Alkohol auftretenden Explosionen vorläufig nicht anders als durch den spontanen Zerfall dieser sauerstoffreichen Säure zu erklären, der zwar durch Alkohol oder sonstige organische Stoffe bedingt, aber in seinen Einzelheiten noch unbekannt ist.

Welcher Art die Ursache dieser Explosionen auch sein mag, die Warnung des Herrn Deiß, unter Hinweis auf ihre außerordentliche Heftigkeit, ist, wie aus eigenen Erfahrungen bestätigt werden muß, nur zu sehr berechtigt.

Für den Analytiker ergibt sich hiernach, daß im Gegensatz zu dem ungefährlichen Abrauchen von wäßrigen Überchlorsäurelösungen das Eindampfen von Überchlorsäurelösungen, die Alkohol oder überhaupt sonstige organische Stoffe enthalten, zu gefährlich ist, da diese Stoffe mitunter den spontanen Zerfall der Überchlorsäure herbeiführen. Die Größe der Gefahr, die aus den beschriebenen Explosionen ersichtlich ist, steht in keinem Verhältnis zu dem möglichen Wert solcher Lösungen. Da, wo eine alkoholische Überchlorsäurelösung aus irgend einem Grunde durch Eindampfen aufgearbeitet werden muß, sollte unbedingt nur unter Verwendung sehr kleiner Substanzmengen und mit besonderen Schutzmaßnahmen gearbeitet werden.

---

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **60**, 1933 (1927). — [2]) K. A. Hofmann, K. Höbold und F. Quoos, Ann. der Chem. **386**, 304 (1912). — [3]) M. Volmer, Ann. der Chem. **440**, 200 (1924).

Über die potentiometrische Bestimmung der seltenen Erden.

Von

G. Jantsch und H. Gawalowski.

Aus dem Institut für allgemeine und anorganisch-chemische Technologie und analytische Chemie der Technischen und Montanistischen Hochschule Graz-Leoben.

[Eingegangen am 12. Oktober 1936.]

Nachdem sich zuerst W. D. Treadwell und D. Chervet[1]) und später J. A. Atanasiu[2]) sowie P. Spacu[3]) mit der potentiometrischen Bestimmung der dreiwertigen Stufe des Cers und des Lanthans im Weg von Fällungen mit Ferrocyanalkalilösungen bei Gegenwart von Alkalisalzen beschäftigt haben, bemühten wir uns, Methoden auszuarbeiten, welche für die potentiometrische Bestimmung sämtlicher Glieder der Lanthanidenreihe anwendbar sind. Hierfür kommen nur Fällungsreaktionen in Betracht.

Zunächst versuchten wir Fällungen der Hydroxyde mit Alkalilaugen unter Verwendung der Antimon-Antimonoxyd-Elektrode heranzuziehen. Der kolloidale und stark basische Charakter der Erdhydroxyde ermöglicht jedoch keine sprunghafte Änderung der Hydroxyl-Ionen-Konzentration bei der Titration, die Potentialkurve nimmt daher einen nahezu kontinuierlichen Verlauf.

Von schwerlöslichen, leicht zugänglichen Salzen stehen bei den seltenen Erden die Fluoride, Phosphate, Molybdate, Wolframate, Ferro- und Ferricyanide und die Oxalate zur Verfügung. Von diesen sind besonders die letzteren $Me_2(C_2O_4)_3 . 10\,H_2O$ auch unter verschiedenen Fällungsbedingungen in einheitlicher, krystalliner Form zu erhalten. Wir bemühten uns daher, die bekannte, rein chemische, maßanalytische Methode der Bestimmung der seltenen Erden durch Oxalatfällung und nachfolgende Titration des Filtrates oder des in Schwefelsäure gelösten Oxalatniederschlages für die Zwecke der Potentiometrie heranzuziehen. Dabei studierten wir den Einfluß verschiedener Fällungsbedingungen sowie jenen des Anions und des p_H-Wertes. Es zeigte sich, daß mit Ausnahme der Ytterbinerden und des Yttriums die Lanthaniden, insbesondere jene der Ceritgruppe auf diesem Weg mit gutem Erfolg bestimmt werden können. Wir arbeiteten sowohl nach der Kompensations-Methode in der Poggendorffschen Schaltung, wie auch unter Anwendung der

[1]) Helv. Chimica Acta **6**, 550 (1923); vergl. diese Ztschrft. **65**, 144 (1924 25). — [2]) Bulet. Chim. pura aplicata Bukarest **30**, 50, 77 (1928); vergl. diese Ztschrft. **86**, 261 (1931); diese Ztschrft. **105**, 422 (1936). — [3]) Diese Ztschrft. **104**, 119 (1936).

Bremselektrode von Erich Müller. Die Fehler gegenüber dem auf gravimetrischem Weg bestimmten Werte betrugen nicht mehr als $\pm$ 0,3% Auch bei Gegenwart von Chloriden, Nitraten, bezw. Salzsäure oder Salpetersäure, ergaben sich brauchbare Analysenwerte. Zur Bestimmung der stärker farbigen Erden, wie des Praseodyms, Samariums, Neodyms und Erbiums ist diese potentiometrische Bestimmung jener auf gewöhnlichem Weg vorzuziehen. Bei den weniger farbigen und den farblosen Erden bietet sie jedoch keine Vorteile, weshalb wir auf eine ausführliche Wiedergabe verzichten. Die stärkere Löslichkeit der Oxalate der Ytterbinerden und des Yttriums bewirkt Fehler bis zu 3%. Als Differenzmethode zeigt das Verfahren alle Nachteile, die solchen Titrationen prinzipiell anhaften. Es erschien uns daher wünschenswert, eine direkte Bestimmungsmethode auszuarbeiten, zu welcher nach unseren Versuchen wieder die Oxalate die günstigsten Aussichten boten.

Der direkten potentiometrischen Titration im Wege der Oxalatfällung stellte sich zunächst der Mangel einer geeigneten, wenigstens auf einen Teilvorgang der Oxalatfällung konzentrationsrichtig ansprechenden Indikatorelektrode hindernd entgegen. Deshalb arbeiteten C. Mayr und G. Burger[1]) bei der potentiometrischen Bestimmung des Calciums, Strontiums, Cers, Cadmiums und Bleis in der Weise, daß sie die Oxalate dieser Metalle mittels einer gemessenen, gestellten 0,1 n-Natriumoxalatlösung aus der neutralen Lösung der Nitrate ausfällten und den Überschuß der ersteren, ohne vorheriges Abfiltrieren des Oxalatniederschlages, mit mercurifreier Mercuronitratlösung zurücktitrierten. C. A. Nierstrasz und H. J. C. Tendeloo[2]) verwenden zur potentiometrischen Bestimmung des Calciums Ketten vom Typus Me_1 (Cu-Oxalat), Cer-Oxalat, in welchen Me_1, Ag, Au oder Pt ist. Diese Ketten sollen bei Verwendung von Natriumoxalat als Maßflüssigkeit einen scharfen Potentialsprung und befriedigende Ergebnisse liefern. P. Spacu[3]) gelang die Bestimmung von Oxalaten in 60%iger alkoholischer Lösung mit hinreichend genauem Potentialsprung bei Verwendung von 0,1 n-Natriumoxalatlösung und Titration mit 0,1 n-Silbernitratlösung.

Da Metallelektroden, die auf den Teilvorgang des Absinkens der Erd-Ionen-Konzentration im Punkt der beendeten Fällung richtig ansprechen, wegen der stark elektropositiven Natur der seltenen Erden von vornherein ausscheiden, kam für das Auffinden einer für unsere Versuche geeigneten Indikatorelektrode nur der zweite Teilvorgang, nämlich das Auftreten der ersten überschüssigen Oxalat-Ionen nach beendeter Ausfällung der seltenen Erdoxalate in Betracht. Wir verwendeten hierzu die Elektrode zweiter Art $Hg/(Hg_2C_2O_4)/C_2O_4''$. Man kann dabei in

[1]) Monatsh. f. Chem. **50**, 113 (1930); vergl. auch diese Ztschrft. **96**, 188 (1934). — [2]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **53**, 792 (1934). — [3]) Diese Ztschrft. **103**, 272 (1935).

verschiedener Weise vorgehen, indem man entweder der zu titrierenden Lösung eine kleine Menge der frisch hergestellten Mercurooxalatlösung zufügt oder eine geringe, bekannte Menge einer gestellten Mercuronitratlösung zusetzt. In beiden Fällen wird eine Quecksilberelektrode angewendet. Wegen der unbequemen, jeweils erforderlichen Frischdarstellung des Mercurooxalates arbeiteten wir nach der zweiten Art. Man muß dann selbstverständlich von dem Gesamtverbrauch an Natriumoxalatlösung die dem Mercuronitrat entsprechende Menge in Abzug bringen.

Für das Gelingen dieser Titration ist die krystalline, wenig absorbierende Beschaffenheit der Oxalatniederschläge und der Unterschied zwischen den Löslichkeiten der Oxalate der seltenen Erden und jener des Mercurooxalates von wesentlicher Bedeutung. Da letztere nicht bekannt war, haben wir die Löslichkeit dieses Salzes bestimmt und berichten darüber an anderer Stelle. Für 24° beträgt sie 3,36 *mg* $Hg_2C_2O_4 \cdot H_2O$ im Liter. Die Löslichkeiten der Erdoxalate sind bei 25° die folgenden:

$La_2(C_2O_4)_3 \cdot 10\,H_2O$	0,62 *mg/l*
$Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot 10\,H_2O$	0,41 *mg/l*
$Pr_2(C_2O_4)_3 \cdot 10\,H_2O$	0,74 *mg/l*
$Nd_2(C_2O_4)_3 \cdot 10\,H_2O$	0,74 *mg/l*
$Sm_2(C_2O_4)_3 \cdot 10\,H_2O$	0,69 *mg/l*
$Yb_2(C_2O_4)_3 \cdot 10\,H_2O$	3,34 *mg/l*
$Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 10\,H_2O$	1,00 *mg/l*.

Es war somit vorauszusehen, daß die Bestimmung des Yttriums ungenauer und jene der Ytterbinerden kaum durchführbar sein wird.

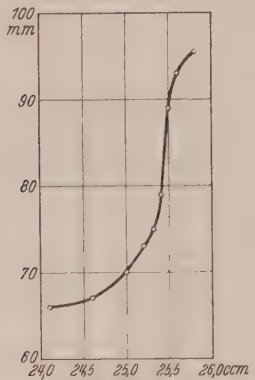
Gegenüber der indirekten Titration mit Permanganat ergibt sich bei diesen direkten Verfahren ferner die Einschränkung, daß nur neutrale Nitratlösungen verwendet werden dürfen. Als Maßlösung verwendeten wir eine 0,1 n-Natriumoxalatlösung und als Elektrode an Stelle der sonst üblichen elektrolytisch verquecksilberten Platinelektrode einen Kupferdraht, den wir kurze Zeit in eine Quecksilberlösung getaucht hatten. Die Mercuronitratlösung stellten wir uns nach C. Mayr und G. Burger[1]) her. Sie wurde potentiometrisch mit einer 0,1 n-NaCl-Lösung gestellt und von Zeit zu Zeit auf die Abwesenheit von Mercuri-Ionen geprüft.

Wir haben diese Methode für die Bestimmung des Lanthans, Praseodyms, Neodyms, Samariums und Yttriums geprüft. Dabei ergab sich folgende Arbeitsvorschrift:

Nach dem Eintauchen des frisch amalgamierten Kupferdrahtes in die zu bestimmende neutrale Nitratlösung fügt man 1 Tropfen der

[1]) a. a. O.

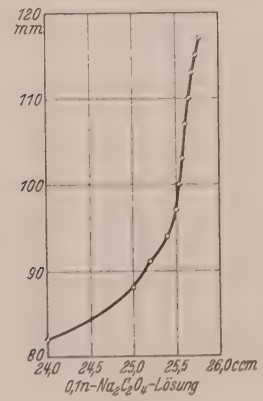
mercurifreien, ungefähr 0,1 n-Mercuronitratlösung zu und titriert unter gutem Rühren langsam (etwa 4 Tropfen in der Sekunde) mit einer 0,1 n-$Na_2C_2O_4$-Lösung. In der Nähe des Potentialsprunges wird die Zugabe der Oxalatlösung verlangsamt. Bei dieser Arbeitsweise wird sowohl das Mitreißen des Fällungsmittels durch den ausfallenden Niederschlag ver-



ccm	*mm*	*mm/ccm*
24,10	66	
		2
24,60	67	
		7,5
25,00	70	
		15
25,20	73	
		17
25,32	75	
		50
25,40	79	
		100
25,50	89	
		40
25,60	93	
		15
25.80	96	

Abb. 62.

Gefunden, gravimetrisch: 0,1378 *g* La_2O_3; potentiometrisch: 0,1379 *g* La_2O_3.



ccm	*mm*	*mm/ccm*
24,00	82	
		6
25,00	88	
		15
25,20	91	
		15
25,40	94	
		30
25,50	97	
		75
25,54	100	
		75
25,58	103	
		133
25,61	107	
		75
25,65	110	
		75
25,69	113	
		66
25,73	115	
		50
25,78	117	

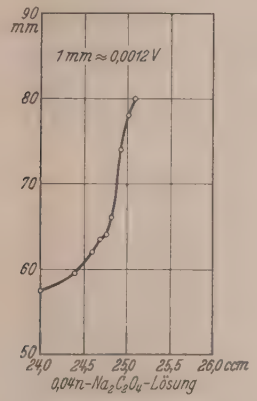
Abb. 63.

Gefunden, gravimetrisch: 0,1404 *g* Pr_2O_3; potentiometrisch: 0,1405 *g* Pr_2O_3.

hindert, als auch die Umsetzung des vorzeitig ausfallenden Mercuro-oxalates mit den noch in der Lösung vorhandenen Erd-Ionen ermöglicht.

Die Schaubilder (Abb. 62–66) zeigen die bei den Titrationen auftretenden Potentialsprünge.

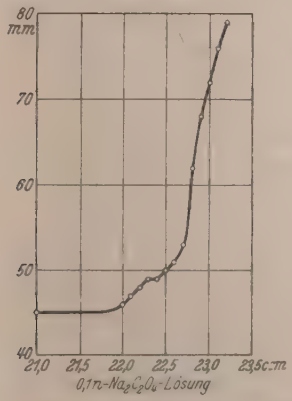
Nach Abzug der dem Mercuronitrat entsprechenden Menge verbrauchter Natriumoxalatlösung erhält man Werte, welche im Mittel, gegenüber den auf gravimetrischem Weg gefundenen, bei den Ceriterden um 0,1—0,2% höher, bei der Bestimmung des Yttriums dagegen um 0,2—0,4% tiefer liegen.



ccm	*mm*	*mm/ccm*
24,00	57,5	
		5
24,40	59,5	
		12,5
24,60	62	
		20
24,68	63,5	
		12
24,76	64	
		33
24,82	66	
		72
24,93	74	
		50
25,01	78	
		25
25,09	80	

Abb. 64.

Gefunden, gravimetrisch: 0,0555 *g* Nd_2O_3; potentiometrisch: 0,0556 *g* Nd_2O_3.



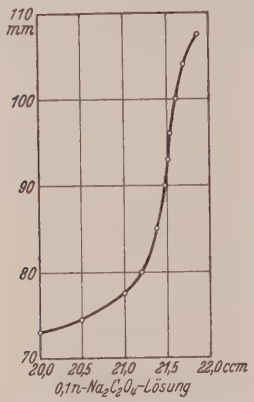
ccm	*mm*	*mm/ccm*
21,0	45	
		1
22,0	46	
		10
22,1	47	
		10
22,2	48	
		10
22,3	49	
		0
22,4	49	
		10
22,5	50	
		10
22,6	51	
		20
22,7	53	
		90
22,8	62	
		60
22,9	68	
		40
23,0	72	
		40
23,1	76	
		30
23,2	79	

Abb. 65.

Gefunden, gravimetrisch: 0,1316 *g* Sm_2O_3; potentiometrisch: 0,1320 *g* Sm_2O_3.

Die Yttererden und Yttrium bilden mit Alkali- und Ammoniumoxalat Doppeloxalate, von denen jene des Kaliums und Ammoniums beständiger sind, als die des Natriums. Wenn bei der Titration beständige Doppeloxalate gebildet würden, so müßten die Werte zu hoch ausfallen.

Da nun gerade das Gegenteil zutrifft, so kann nur die größere Löslichkeit des Yttriumoxalates als Ursache der zu niedrigen Werte angesehen werden.



ccm	*mm*	*mm/ccm*
20,00	73	
		3
20,50	74,5	
		5
21,00	77,5	
		12,5
21,20	80	
		27
21,38	85	
		60
21,48	90	
		100
21,51	93	
		100
21,54	96	
		70
21,61	100	
		33
21,70	104	
		22
21,86	107,5	

Abb. 66.

Gefunden, gravimetrisch: 0,0810 *g* Y_2O_3; potentiometrisch: 0,0809 *g* Y_2O_3.

Gegenüber der von Mayr und Burger[1]) angegebenen Methode, bei welcher man zur Bestimmung von Calcium, Strontium, Cer, Cadmium und Blei die neutrale Nitratlösung mit überschüssiger 0,1 n-Natriumoxalatlösung versetzt und deren Überschuß mit 0,1 n-Mercuronitratlösung zurückmißt, hat das angegebene Verfahren den Vorteil, keine Differenzmethode zu sein. Es fällt der doppelte Bürettenfehler weg. Auch benötigt man nur geringe Mengen mercurifreier Mercuronitratlösung, deren Titer übrigens nur auf etwa 10% genau bestimmt zu werden braucht.

Zusammenfassung.

1. Die potentiometrische Bestimmung der seltenen Erden durch direkte Titration mit 0,1 n-Natronlauge unter Verwendung der Antimon-Antimonoxyd-Elektrode scheitert an der zu starken Basizität der seltenen Erden.

2. Die Fällung der neutralen oder schwach sauren Lösung der Nitrate, Chloride oder Sulfate der seltenen Erden mit überschüssiger 0,1 n-Oxalsäure und potentiometrischer Rücktitration der ersteren in dem Filtrat, bezw. des in Schwefelsäure gelösten Oxalatniederschlages, mit 0,1 n-Kaliumpermanganatlösung, ist besonders für die stark farbigen Glieder der Ceriterdengruppe gut anwendbar. Für die Bestimmung des Yttriums gibt die Methode zu niedrige Werte.

3. Die, allerdings nur in neutraler Nitratlösung ausführbare, potentiometrische Bestimmung durch Titration mit 0,1 n-Natriumoxalatlösung unter Benutzung der indizierenden Hilfsreaktion

$$2\,Hg^{\cdot} + C_2O_4'' = Hg_2C_2O_4$$

[1]) a. a. O.

gibt, sowohl für die Glieder der Ceriterdengruppe, als auch für das Yttrium richtige Werte. Zu der Bestimmung der Ytterbinerden ist sie nicht anwendbar.

Den Herren H. Mader und J. Eichler möchten wir auch an dieser Stelle für ihre wertvolle Mitarbeit herzlich danken.

Graz, im Oktober 1936.

Systematischer Gang zur Erkennung und Trennung von Anionen.

Von

Z. Karaoglanov.

[Eingegangen am 30. September 1936.]

In einer früheren Arbeit habe ich[1]) einen neuen Gang zur Erkennung und Trennung von Anionen vorgeschlagen. Dieser Gang hat sich im allgemeinen bei den praktischen Arbeiten und Untersuchungen im hiesigen Institut gut bewährt. Es wurden jedoch dabei im Lauf der Zeit mehrere Abänderungen und Verbesserungen eingeführt. Da nun die Frage der Schaffung eines vollkommeneren Ganges zur Untersuchung auf Anionen immer noch ungelöst und aktuell ist[2]), halte ich es für zweckmäßig, über meine Abänderungen und Verbesserungen des systematischen Ganges kurz zu berichten.

Nach meiner Systematik sind die Anionen in zwei große Gruppen eingeteilt: 1. Solche, deren Säuren, Säureanhydride oder Zersetzungsprodukte in essigsaurer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig sind, und 2. Anionen, die unter denselben Bedingungen nicht flüchtig sind. Die letzteren Anionen sind ferner in sieben Untergruppen geteilt, so daß das System im ganzen aus acht Gruppen besteht[3]).

---

[1]) Diese Ztschrft. **62**, 217 (1923); Z. Karaoglanov und M. Dimitrov, diese Ztschrft. **63**, 1 (1923). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **95**, 451 (1933); **96**, 47 (1934); **103**, 365 (1935). — [3]) Bevor ich zur Beschreibung des systematischen Untersuchungsganges übergehe, sei darauf hingewiesen, daß man wertvolle Angaben über den Anionengehalt einer gegebenen Substanz bereits in den folgenden Unterlagen besitzt:

a) Durch die Untersuchung der Substanz nach den Methoden der Vorprüfung und ganz besonders aus ihrem Verhalten gegen verdünnte und konz. Schwefelsäure.

b) Die systematische Untersuchung auf Kationen gibt an, ob die Substanz die Anionen CrO_4'', PO_4''', AsO_3''', AsO_4'''', MnO_4' usw. enthält.

c) Wenn die Untersuchungen ergeben haben, daß die Substanz in Wasser oder Salpetersäure leicht löslich ist und daß die Lösung Silber-Ionen enthält, so ist das ein Beweis dafür, daß dieselbe Lösung nicht die Anionen Cl', Br', J', CNS', $Fe(CN)_6''''$ oder $Fe(CN)_6'''$ enthält. Oder wenn sich ergeben

Die systematische Untersuchung auf Anionen beginnt mit der Prüfung auf Acetat-Ion (CH_3COO'). Man prüft darauf mittels der Esterreaktion, der Kakodylprobe usw.

I. Anionen der ersten Gruppe: CO_3'', CN', S'', SO_3'', S_2O_3'', NO_2' und ClO'.

Zur Prüfung auf die Anionen der ersten Gruppe kann entweder eine Lösung oder eine feste Substanz dienen. Ist die zu untersuchende Substanz eine Lösung, so hat ihre Untersuchung auf die erste Gruppe nur dann einen Sinn, wenn die Lösung neutral oder alkalisch ist. Ist dagegen die Lösung stark sauer, so ist ihre Untersuchung auf die erste Gruppe sinnlos.

Ist die zu untersuchende Substanz fest und wird sie von Essigsäure gelöst oder zersetzt, so ist sie zweckmäßig direkt zu untersuchen. Sonst

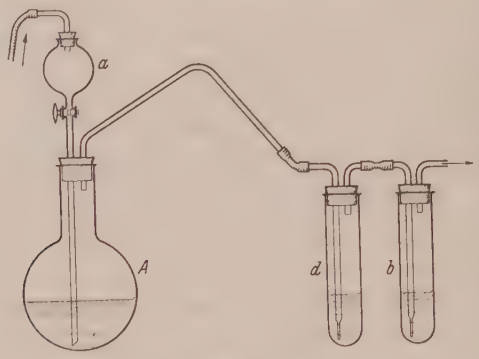


Abb. 67.

muß sie erst in bekannter Weise gelöst und dann auf Anionen der ersten Gruppe untersucht werden.

Der Gang zur Untersuchung auf Anionen der ersten Gruppe ist in der folgenden Tabelle kurz zusammengefaßt:

Tabelle I.

20—30 *ccm* der Lösung oder 1 *g* der festen Substanz bringt man in den Kolben A (Abb. 67) und säuert mit Essigsäure stark an; sodann wird durch die Flüssigkeit ein CO_2-freier Luftstrom geleitet und der Gas-

hat, daß die Lösung Barium-Ionen enthält, so kann sie weder SO_4'' noch SiF_6'' enthalten.

d) Ist die Substanz in Säuren unlöslich, so ist das ein Zeichen dafür, daß sie die Anionen CO_3'', SO_3'', PO_4''' usw. nicht enthält.

e) Es ist ferner zu beachten, daß sehr viele Anionen und Kationen oder Anionen und Anionen nebeneinander nicht vorkommen können. So z. B. J' (oder S'') und Fe'''; J' und JO_3' (oder BrO_3', ClO_3', ClO' usw.); AsO_3''' und ClO' (oder MnO_4' usw.); S'' und CrO_4'' usw.

strom geprüft: a) mit salpetersaurer Silbernitratlösung; b) mit Bariumhydroxydlösung; c) mit Kaliumjodid-Stärkelösung und d) mit Jodstärkelösung. Erhält man keine charakteristische Erscheinung in diesen einzelnen Lösungen und wird eine kleine Probe, mit konz. Schwefelsäure gemischt, nicht milchtrübe, so zeigt dies, daß keine Anionen der ersten Gruppe anwesend sind. Fällt aber irgendeine dieser Prüfungen positiv aus, so ist die Erscheinung nach folgender Tabelle zu deuten:

Anionen	$Ba(OH)_2$	$AgNO_3$	Kaliumjodid-Stärkelösung	Jodstärkelösung	Andere spezifische Reaktionen
CO_3''	+	—	—	—	—
CN'	—	+	—	+	Berliner Blau
S''	—	+	—	+	Geruch
SO_3''	+	—	—	+	Geruch
S_2O_3''	—	—	—	—	Mit konz. Schwefelsäure milchtrübe
NO_2'	—	—	+	—	Grieß; Zlatarov.
ClO'	—	+	+	—	Entfärbt Indigolösung

In der angegebenen Weise verfährt man, wenn man nur auf ein Anion der ersten Gruppe zu prüfen hat. Soll aber die Substanz auf zwei oder mehrere Säuren untersucht werden, so muß die Arbeitsweise entsprechend geändert werden. So wird z. B. zum Nachweis der gleichzeitigen Anwesenheit von CO_3'' und SO_3'' der Gasstrom durch drei miteinander verbundene Reagensgläser geleitet, von denen das erste stark verdünnte Jodstärkelösung, das zweite konzentriertere Jodlösung und das dritte $Ba(OH)_2$-Lösung enthält. Die Entfärbung der ersten Lösung und die Trübung der dritten zeigen die Anwesenheit von CO_3'' und SO_3''.

Die Zahl der möglichen Kombinationen von Anionen der ersten Gruppe ist beschränkt, weil einige von ihnen reduzierend und andere oxydierend wirken. Die komplizierteste Mischung kann die Anionen CO_3'', SO_3'', CN', S'' und S_2O_3'' enthalten. Die Untersuchung solcher komplizierten Mischungen geschieht folgendermaßen:

Die neutrale oder schwach alkalische Lösung wird mit $ZnCl_2$-Lösung versetzt. Entsteht dabei keine Fällung, wird damit angezeigt, daß die Lösung S'', CN' und CO_3'' nicht enthält. In solchem Fall wird sie auf die übrigen Anionen untersucht. Wenn aber mit $ZnCl_2$ ein Niederschlag erhalten wird, dann ist die Anwesenheit von Anionen der ersten Gruppe noch nicht bewiesen, da auch Anionen der folgenden Gruppen mit $ZnCl_2$ gefällt werden. Der Niederschlag, den man mit $ZnCl_2$ erhält, wird abfiltriert. Niederschlag und Filtrat werden folgendermaßen untersucht:

Niederschlag. Er wird auf CO_3'', CN' und S'' untersucht. Zu diesem Zweck wird er in den Kolben A (Abb. 67, S. 396) gebracht, mit viel Essigsäure angesäuert und der Luftstrom durch drei miteinander verbundene Reagensgläser geleitet, von denen das erste essigsaure Bleiacetatlösung, das zweite salpetersaure Silbernitratlösung und das dritte $Ba(OH)_2$-Lösung enthält. In Gegenwart von S'' entsteht ein schwarzer Niederschlag in dem ersten Reagensglas, in Gegenwart von CN' ein weißer Niederschlag in dem zweiten und in Gegenwart von CO_3'' beobachtet man einen weißen Niederschlag im dritten Reagensglas.

Lösung. Sie kann SO_3'', S_2O_3'', NO_2' und ClO' enthalten.

Prüfung auf SO_3''. Die Lösung wird mit so viel Wasser verdünnt, daß nach Ansäuerung mit Essigsäure nach 10 Minuten sich kein Schwefel abscheidet. Sie wird dann in den Kolben A gebracht. Der Luftstrom wird durch ein Reagensglas, das stark verdünnte Jodstärkelösung enthält, geleitet. In Gegenwart von SO_3'' entfärbt sich diese Lösung.

Prüfung auf S_2O_3''. Man gibt von derselben Lösung eine geringe Menge in ein Reagensglas und setzt konz. Schwefelsäure hinzu. In Gegenwart von S_2O_3'' wird die Lösung milchtrübe.

Auf NO_2' und ClO' wird, wie in der Tabelle Seite 397 angegeben, geprüft.

II. Anionen der zweiten Gruppe: NO_3' und BO_3'''.

Die Anionen der zweiten Gruppe können nach meinem systematischen Gang nicht von den Anionen der folgenden Gruppen getrennt werden. Da die NO_3'-Anionen mit den Fällungsmitteln der folgenden Gruppen nicht fällbar sind, so ist dieser Umstand ohne Bedeutung. NO_3'-Ionen könnten also in die achte Gruppe eingereiht werden. Was die Anionen der Borsäure betrifft, so können sie, wenn ihre Menge groß ist, teilweise mit den Fällungsmitteln der vierten, fünften und sechsten Gruppe gefällt werden. Trotzdem kann die Borsäure nicht in eine von diesen Gruppen eingereiht werden, weil ihre Fällung mit diesen Fällungsmitteln unvollständig ist.

Außerdem ist es zweckmäßiger, die Untersuchung auf die Anionen NO_3' und BO_3''' früher und in folgender Weise vorzunehmen, weil man dann die Salpetersäure als Reagens bei der Untersuchung der folgenden Gruppen benutzen kann. Die Untersuchung auf die Anionen NO_3' und BO_3''' kann somit als Vorbereitung der Lösung zur Untersuchung auf die folgenden Gruppen betrachtet werden.

Wenn die Fällung der ersten Gruppe mit $ZnCl_2$ ausgeführt worden ist, so nimmt man zur Untersuchung auf die folgenden Gruppen eine neue Probe, da, wie erwähnt, das Zinkchlorid mehrere von den Anionen der folgenden Gruppen fällt.

Tabelle II.

Von der essigsauren Lösung werden die Säuren der ersten Gruppe, je nach ihrer Natur, durch Kochen oder Verdampfen verjagt. Der

Rückstand wird mit Wasser verdünnt und auf die zweite Gruppe untersucht:

Prüfung auf NO_3'. Eine kleine Probe der Lösung wird mit Diphenylamin geprüft. Bei negativem Ausfall ist NO_3' abwesend. Bei positivem Ausfall muß die Lösung auf NH_4^+ geprüft werden. In Gegenwart von Ammoniumkationen wird eine größere Probe der Lösung in einem Kolben mit viel Kalilauge versetzt und so lange gekocht, bis das Ammoniumsalz vollständig verjagt ist. Hierauf setzt man der Lösung Zinkstaub zu, kocht wieder und prüft die Dämpfe auf NH_3. Der positive Ausfall dieser Probe zeigt die Gegenwart von NO_3' an.

Die Prüfung auf BO_3''' geschieht:

a) durch die Färbung der Flamme, die man erhält, wenn man eine Mischung der Substanz, Schwefelsäure und Methyl- oder Äthylalkohol erwärmt und die Dämpfe entzündet.

b) Die Lösung wird in eine flache Porzellanschale gebracht, mit Curcumalösung und Salzsäure versetzt und verdampft. Man erhält in Gegenwart von BO_3''' einen roten Rückstand, der durch Alkalihydroxydlösung blau gefärbt wird.

III. Anionen der dritten Gruppe:

SO_4'', SiF_6'', JO_3', F', C_2O_4'', CrO_4'', $C_4H_4O_6''$.

Die Anionen dieser Gruppe sind in zwei Untergruppen geteilt: die erste Untergruppe umfaßt: SO_4'', SiF_6'' und JO_3', die zweite Untergruppe umfaßt: JO_3', F', C_2O_4'', CrO_4'', $C_4H_4O_6''$.

Die JO_3'-Anionen sind in beide Untergruppen eingereiht, weil ihre Barium- und Calciumsalze teilweise in Salzsäure oder Salpetersäure löslich sind.

Tartrat-Anion ($C_4H_4O_6''$) ist auch in die fünfte Gruppe eingereiht, weil seine Fällung mit dem Fällungsmittel der dritten Gruppe unvollständig ist. Deswegen sind in der folgenden Tabelle zwei Wege zur Untersuchung auf die zweite Untergruppe angegeben, nämlich einerseits unter Berücksichtigung, andererseits ohne Berücksichtigung von Tartrat-Ion.

Tabelle III.

Zu der essigsauren Lösung, die keine Anionen der ersten Gruppe enthält und auf Anionen der zweiten Gruppe untersucht worden ist, wird anteilweise erst Bariumacetatlösung und dann Calciumacetatlösung zugegeben, bis keine weitere Fällung entsteht. Nach 2 Stunden (öfters umschütteln, mit Glasstab reiben) wird filtriert. Die Lösung wird auf die folgenden Gruppen untersucht.

Der Niederschlag wird mit verdünnter Salpetersäure behandelt, dann wird nach 10—15 Minuten filtriert. Der Niederschlag enthält die Anionen der ersten Untergruppe, das Filtrat die Anionen der zweiten Untergruppe.

Untersuchung auf die erste Untergruppe: SO_4'', SiF_6'' und JO_3'.

Der Niederschlag wird gewaschen, getrocknet und untersucht.

Prüfung auf SO_4''. Ein Teil des Niederschlags wird mit der Heparprobe geprüft. Der positive Ausfall zeigt SO_4'' an.

Prüfung auf SiF_6''. Der Niederschlag wird in einem trockenen Reagensglas mit konz. Schwefelsäure schwach erwärmt. Trübt das entweichende Gas einen klaren Wassertropfen, so zeigt das die Gegenwart von SiF_6'' an.

Prüfung auf JO_3'. Ein Teil des Niederschlags wird mit Salzsäure und Stärkelösung gemischt und mit einem Stück Zink oder 1 Tropfen einer verdünnten $Na_2S_2O_3$-Lösung versetzt. Bei Gegenwart von JO_3' wird die Lösung blau gefärbt.

Untersuchung auf die zweite Untergruppe. Das Filtrat kann JO_3', CrO_4'', J', C_2O_4'', F' und $C_4H_4O_6''$ enthalten.

a) Untersuchung der Lösung ohne Rücksicht auf $C_4H_4O_6''$.

Prüfung auf JO_3'. Ein Teil der Lösung wird mit 1 Tropfen $Na_2S_2O_3$-Lösung und Stärkelösung versetzt. In Gegenwart von JO_3' wird die Lösung blau.

Der Rest der Lösung wird mit Ammoniak neutralisiert, mit Essigsäure angesäuert und mit Barium- oder Calciumacetatlösung gefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet.

Prüfung auf F'. Ein Teil des Niederschlags wird in einem trockenen Reagensglas mit Glaspulver und konz. Schwefelsäure gemischt und schwach erwärmt. In Gegenwart von F' trübt das entweichende Gas einen Wassertropfen.

Prüfung auf C_2O_4''. Hat sich die Anwesenheit von F' ergeben, so leitet man durch das erwärmte Reagensglas CO_2-freie Luft und schickt den Gasstrom dann durch zwei hintereinander geschaltete Reagensgläser, von denen das erste $BaCl_2$-Lösung, das zweite $Ba(OH)_2$-Lösung enthält. Bei Gegenwart von C_2O_4'' trübt sich die Lösung von $Ba(OH)_2$. — Enthält der Niederschlag weder F' noch JO_3', so kann er in Schwefelsäure gelöst und dann mit $KMnO_4$ auf C_2O_4'' geprüft werden.

Prüfung auf CrO_4''. Man erhält in Gegenwart von CrO_4'' bei den obigen Versuchsbedingungen einen grünen Rückstand, der, in Wasser gelöst, die Reaktionen von Cr''' zeigt.

b) Untersuchung der Lösung unter Berücksichtigung von $C_4H_4O_6''$.

Die Lösung wird mit gesättigter Calciumsulfatlösung gefällt, mit Ammoniak neutralisiert und mit Essigsäure angesäuert, alsdann wird filtriert.

Der Niederschlag enthält $BaSO_4$ und kann noch CaC_2O_4 und CaF_2 enthalten.

Die Prüfung auf F' wird wie oben angegeben ausgeführt.

Prüfung auf C_2O_4''. Der Niederschlag wird mit Schwefelsäure geschüttelt und dann filtriert; in der Lösung wird die Oxalsäure mit $KMnO_4$ nachgewiesen.

Die Lösung kann JO_3', CrO_4'' und $C_4H_4O_6''$ enthalten.

Prüfung auf JO_3'. Wie oben angegeben.

Prüfung auf CrO_4''. Ein Teil der Lösung wird mit Wasserstoffsuperoxyd, Schwefelsäure und Äther gemischt und geschüttelt. Blaue Färbung zeigt CrO_4'' an.

Prüfung auf $C_4H_4O_6''$.

a) Die Lösung wird mit Schwefelsäure angesäuert und mit $KMnO_4$ geprüft. In Gegenwart von $C_4H_4O_6''$ wird das Permanganat entfärbt.

b) Die Lösung wird mit KCl versetzt, geschüttelt und mit Glasstab gerieben. Bildung eines Niederschlags zeigt $C_4H_4O_6''$ an. Der Niederschlag kann auch mit $KMnO_4$-Lösung, durch Silberspiegelreaktion oder mit $CuSO_4$-Lösung auf $C_4H_4O_6''$ geprüft werden.

Bemerkungen: 1. Wenn die Konzentration an Tartrat-Anion groß ist, so fällt es größtenteils in der dritten Gruppe aus. Hierbei ist aber die Fällung nie vollständig. Mit Bleiacetatlösung — dem Fällungsmittel der fünften Gruppe — wird dagegen Tartrat-Ion vollständig gefällt und muß deswegen auch in der fünften Gruppe gesucht werden. Ein weiterer Grund, die Weinsäure auch in der fünften Gruppe zu suchen ist der, daß die Tartrate von Barium und Calcium leicht übersättigte Lösungen bilden.

2. Der Niederschlag von der dritten Gruppe kann außerdem noch $Fe(CN)_6''''$ enthalten, und zwar als $Ba_2Fe(CN)_6$, $BaK_2Fe(CN)_6$ oder $CaK_2Fe(CN)_6$[1]). Ihre Fällung ist nicht vollständig. Man prüft auf $Fe(CN)_6''''$, indem man einen Teil des Niederschlags mit Ferrichloridlösung versetzt. Die Anwesenheit von $Fe(CN)_6''''$ zeigt, daß die Lösung vor der Fällung mit dem Fällungsmittel der dritten Gruppe nicht genügend verdünnt worden ist.

IV. Anionen der vierten Gruppe: PO_4''', AsO_4''' und SiO_3''.

Anstatt des früher angegebenen Ganges[2]) hat sich zur Untersuchung auf Anionen der vierten Gruppe das folgende Verfahren als zweckmäßiger erwiesen.

[1]) Z. Karaoglanov, noch nicht veröffentlichte Untersuchungen; Iw. Tananaeff, Ztschrft. f. anorg. Chem. **172**, 403 (1928). — [2]) a. a. O.

Tabelle IV.

Das Filtrat der dritten Gruppe, das nicht sehr verdünnt sein darf, wird schwach ammoniakalisch gemacht und mit Bariumacetat gefällt. Man filtriert. Das Filtrat wird auf fünfte Gruppe untersucht. Der Niederschlag wird mit Wasser + $Ba(CH_3COO)_2$ gewaschen, in eine Porzellanschale gebracht und 2—3mal mit Salzsäure abgedampft. Man erwärmt den Rückstand mit verdünnter Salzsäure, filtriert und wäscht aus.

Der Niederschlag wird auf Kieselsäure nach der SiF_4-Probe im Bleitiegel geprüft.

Die Lösung kann AsO_4''' und PO_4''' enthalten.

Prüfung auf AsO_4'''. Die Lösung wird mit Schwefelsäure angesäuert und mit festem Natriumsulfit versetzt. Die Mischung wird etwa 10 Minuten bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Durch Kochen wird das Schwefeldioxyd verjagt; nun wird filtriert. Sodann leitet man in die Lösung H_2S ein. Gelbe Fällung (As_2S_3) zeigt AsO_4''' an.

Prüfung auf PO_4'''. Das Arsen wird mit H_2S vollständig gefällt; dann filtriert man, entfernt H_2S durch Kochen und prüft das Filtrat auf PO_4''' mit Magnesiamischung oder mit Ammoniummolybdatlösung.

Die Einreihung des SiO_3''-Anions in die vierte Gruppe ist bedingt. Sie gilt nur, wenn die Kieselsäure bei der richtigen Vorbereitung der Substanz zur Untersuchung auf Kationen und Anionen nicht entfernt worden ist.

V. Anionen der fünften Gruppe:

$Fe(CN)_6''''$, J', $C_4H_4O_6''$, bezw. AsO_3''', Br', Cl', CNS'.

Es zeigte sich, daß in die fünfte Gruppe außer den Anionen $Fe(CN)_4''''$, J', AsO_3''' und $C_4H_4O_6''$ noch die Anionen Br', Cl' und CNS' eingereiht werden müssen. Ausführliche Untersuchungen ergaben[1]), daß beim Hinzufügen von Bleiacetatlösung zu einer Lösung, die die Anionen J', Br', Cl' oder CNS' enthält, der Fällungsvorgang nach der allgemeinen Gleichung

$$Pb(CH_3COO)_2 + MX + H_2O = Pb(OH)X + CH_3COOM + CH_3COOH$$

verläuft, wobei X Cl', Br', J' oder CNS' und M einwertiges Kation bezeichnet. Die hierbei entstehenden Bleihydroxydhalogenide von der allgemeinen Formel Pb(OH)X sind überhaupt schwerer löslich als die entsprechenden Bleihalogenide von der allgemeinen Formel PbX_2. Sie sind aber nicht praktisch unlöslich.

---

[1]) Z. Karaoglanov und D. Tschawdarov, Ztschrft. f. anorg. Chem. **187**, 273 (1930); Z. Karaoglanov, Ztschrft. f. anorg. Chem. **196**, 383 (1931); Z. Karaoglanov und B. Sagortschev, Ztschrft. f. anorg. Chem. **202**, 62 (1931); **207**, 129 (1932); vergl. diese Ztschrft. **93**, 281 (1933); **95**, 446 (1933).

Mit dem Fällungsmittel der fünften Gruppe — neutraler Bleiacetatlösung — werden daher praktisch vollständig nur die Anionen $Fe(CN)_6''''$, $C_4H_4O_6''$ und J' gefällt. Demzufolge muß man AsO_3''' nochmals in die sechste und die Anionen Br', Cl' und CNS' in die siebente Gruppe einreihen. Man muß aber beachten, daß — wenn die Konzentration dieser Anionen bedeutend ist — der größte Teil von ihnen in der fünften Gruppe gefällt wird.

Die systematische Untersuchung auf Anionen der fünften Gruppe wird demzufolge folgendermaßen ausgeführt:

Tabelle V.

Das Filtrat der vierten Gruppe wird mit Ammoniak neutralisiert und mit neutraler Bleiacetatlösung gefällt. Nach etwa 1 Stunde wird der Niederschlag abfiltriert. Das Filtrat ist auf sechste Gruppe zu untersuchen. Der Niederschlag wird mit Wasser + $Pb(CH_3COO)_2$ gewaschen und mit verdünnter Essigsäure gekocht. Man filtriert heiß und wäscht mit heißer Essigsäure aus. Der Niederschlag kann $Fe(CN)_6''''$ und die Lösung J', Br', $C_4H_4O_6''$, AsO_3''', Cl' und CNS' enthalten.

Der Niederschlag wird in Gegenwart von $Fe(CN)_6''''$ beim Stehen, sonst beim Übergießen mit $FeCl_3$-Lösung blau.

Enthält die Lösung beträchtliche J'-Mengen, so entstehen beim Erkalten goldgelbe Krystalle von PbJ_2. Ohne die Beendigung des Krystallisationsvorganges abzuwarten, wird die Lösung mit Schwefelsäure gefällt, der $PbSO_4$-Niederschlag abfiltriert und die Lösung wie folgt untersucht:

Prüfung auf AsO_3'''. Man leitet in die Lösung H_2S ein. Die Entstehung von gelbem Niederschlag (As_2S_3) zeigt die Gegenwart von AsO_3''' an. Nach vollständiger Fällung des Arsens wird der Niederschlag abfiltriert und das Filtrat zum Verjagen von H_2S gekocht.

Prüfung auf CNS'. Eine Probe der Lösung wird mit Salzsäure angesäuert und mit $FeCl_3$ versetzt. Rote Färbung, $Fe(CNS)_3$, zeigt CNS' an.

Prüfung auf J'. Eine weitere Probe derselben Lösung wird mit Chlorwasser oder Nitrosylschwefelsäure und Schwefelkohlenstoff geschüttelt. Weinrote Färbung des Schwefelkohlenstoffs zeigt J' an.

Prüfung auf Br'. Wenn Jod-Ionen nicht anwesend sind, so wird der Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Br' durch Chlorwasser gelb bis braun gefärbt. Sind Jod-Ionen anwesend, so wird der Schwefelkohlenstoff weinrot. Man fügt zu der Mischung so lange Chlorwasser in größeren Mengen hinzu, bis die weinrote Färbung des Schwefelkohlenstoffs beim Schütteln verschwindet. Gelbe oder braune Färbung des Schwefelkohlenstoffs zeigt Br'

Der Niederschlag wird in Gegenwart von $Fe(CN)_6''''$ beim Stehen, sonst beim Übergießen mit $FeCl_3$-Lösung blau.

an. Die Prüfung auf Br′ kann auch folgendermaßen geschehen: Man oxydiert eine Probe der Lösung mit Nitrosylschwefelsäure in Gegenwart von CS_2, filtriert durch ein mit Wasser benetztes Filter, fügt zum Filtrat Chlorwasser hinzu und schüttelt mit CS_2. Gelbe bis braune Färbung des letzteren zeigt Br′ an.

Prüfung auf Cl′. Eine Probe derselben Lösung wird mit Silbernitratlösung versetzt. Weiße Fällung zeigt nur dann die Anwesenheit von Cl′ an, wenn die vorhergehenden Prüfungen auf CNS′, Br′ und J′ negative Resultate ergeben haben.

Prüfung auf $C_4H_4O_6''$. Ein größerer Teil der Lösung wird mit HNO_3 angesäuert, mit $AgNO_3$ gefällt, filtriert, das Filtrat auf 10 *ccm* eingeengt und die klare Lösung auf Weinsäure nach der Silberspiegelreaktion, mit $CuSO_4$ usw. geprüft (siehe S. 401). — NB! Der Niederschlag, der mit $AgNO_3$ entsteht, wird zur Untersuchung anf Anionen der VII. Gruppe aufbewahrt.

Es sei hinzugefügt, daß — wenn bei richtiger Prüfung auf Cl′ das Resultat positiv ausfällt — die Untersuchung der Lösung auf Anionen der siebenten Gruppe überflüssig ist. Fällt aber diese Probe negativ aus, so wird die Untersuchung auf Chlor-Ionen und gegebenenfalls auf CNS′, Br′ und J′ folgendermaßen durchgeführt: Das Filtrat, das nach dem Fällen von As_2S_3 und Verjagen von H_2S entsteht, wird mit HNO_3 angesäuert und mit $AgNO_3$ gefällt. Der Niederschlag von Silberhalogeniden wird filtriert, gewaschen, mit demjenigen der siebenten Gruppe vermischt und weiter auf die siebente Gruppe untersucht. Das Filtrat von den Silberhalogeniden der fünften Gruppe wird, wie oben angegeben, auf Weinsäure geprüft.

VI. Anionen der sechsten Gruppe: $Fe(CN)_6'''$ und AsO_3'''.

Die Untersuchung auf die sechste Gruppe kann nach einem der folgenden zwei Verfahren geschehen:

Tabelle VI.

Das Filtrat der fünften Gruppe wird mit einem Überschuß von Bleiacetatlösung versetzt und dann stark ammoniakalisch gemacht; hierauf wird filtriert und gewaschen. Der Niederschlag wird auf $Fe(CN)_6'''$ und AsO_3''' untersucht. Für diesen Zweck löst man ihn in Salzsäure, fällt mit Schwefelsäure und filtriert.

Prüfung auf $Fe(CN)_6'''$. Ein Teil der Lösung wird mit $FeCl_3$-Lösung, ein anderer Teil mit $FeSO_4$-Lösung versetzt. Wenn die

ursprüngliche Lösung $Fe(CN)_6'''$-Ionen enthalten hat, so entsteht eine blaue Färbung.

Prüfung auf AsO_3'''. Die salzsaure Lösung versetzt man mit H_2S-Wasser. Bei Gegenwart von AsO_3''' scheidet sich As_2S_3 ab.

NB! Wird eine $Pb(CH_3COO)_2$-Lösung mit Ammoniak versetzt, so bildet sich ein Niederschlag, auch wenn die Lösung keine Anionen der sechsten Gruppe enthält. Man kann aber durch eine Vorprüfung leicht entscheiden, ob die Lösung Anionen dieser Gruppe enthält. Zu diesem Zweck fällt man einen Teil des Filtrats der fünften Gruppe mit Schwefelsäure, filtriert dann und prüft das Filtrat mit $FeSO_4$ auf $Fe(CN)_6'''$ und mit H_2S auf arsenige Säure. Nur wenn diese Prüfungen positiv ausfallen, muß die Fällung nach der oben beschriebenen Weise ausgeführt werden, und zwar mehr zur Trennung als zur Erkennung der Anionen der sechsten Gruppe.

Die Anwendung von Bleiacetat und Ammoniak als Fällungsmittel für die sechste Gruppe ist insofern unzweckmäßig, als auch Anionen der folgenden Gruppen teilweise niedergeschlagen werden können. Deswegen ist es zweckmäßiger die Untersuchung auf die sechste Gruppe nach folgendem Gang auszuführen:

Aus dem Filtrat der fünften Gruppe wird das Blei mit Schwefelsäure gefällt, der Niederschlag filtriert, das Filtrat mit Ammoniak neutralisiert, mit Essigsäure schwach angesäuert und mit $Zn(NO_3)_2$-Lösung gefällt. Hierbei werden die Anionen $Fe(CN)_6'''$ vollständig gefällt, während die Fällung der AsO_3'''-Anionen unvollständig ist.

Prüfung auf $Fe(CN)_6'''$. Der Niederschlag wird filtriert, mit Wasser — $Zn(NO_3)_2$ gewaschen und alsdann mit Wasser — KOH abgespült. Es entsteht in Gegenwart von $Fe(CN)_6'''$ gelbliches Filtrat, das mit Salzsäure angesäuert und mit $FeSO_4$ versetzt, eine blaue Färbung (Niederschlag) gibt.

Prüfung auf AsO_3'''. Das Filtrat von $Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ säuert man mit Salzsäure an und leitet sodann H_2S ein. Es entsteht in Gegenwart von AsO_3''' ein gelber Niederschlag von As_2S_3. Auf AsO_3''' kann auch der Niederschlag, der mit $Zn(NO_3)_2$ erhalten wird, geprüft werden. Er wird für diesen Zweck mit heißer und verdünnter Essigsäure gewaschen und das Filtrat zur Fällung des Arsens mit H_2S-Wasser versetzt.

Der Vorteil des zweiten Verfahrens zur Untersuchung auf Anionen der sechsten Gruppe besteht darin, daß die Mitfällung von Anionen der folgenden Gruppen vermieden wird. Ein Nachteil des zweiten Verfahrens ist aber, daß die Anionen AsO_3''' nicht vollständig gefällt werden. Infolgedessen muß auf diese Anionen auch das Filtrat, das nach dem Fällen mit $Zn(NO_3)_2$ erhalten wird, geprüft werden. Es ist aber zu beachten, daß der größte Teil der AsO_3'''-Anionen in der fünften Gruppe

gefällt worden ist. Ist also bei der Untersuchung der fünften Gruppe oder auf Kationen (vergl. S. 395) die Gegenwart von AsO_3''' nachgewiesen worden, so ist die Prüfung auf AsO_3''' in der sechsten Gruppe überflüssig. Die vollständige Entfernung von AsO_3''' vor der Untersuchung auf die siebente Gruppe ist ebenfalls überflüssig.

VII. Anionen der siebenten Gruppe: CNS′, Cl′, Br′ und J′.

Die Anionen der siebenten Gruppe werden aus salpetersaurer Lösung mit Silbernitrat gefällt. Der hierbei entstehende Niederschlag kann alle Anionen der siebenten Gruppe enthalten. Er kann nicht groß sein, da der größte Teil der Anionen der siebenten Gruppe in der fünften Gruppe als Bleihydroxydhalogenid bereits gefällt wurde. Wie erwähnt, ist es zweckmäßig, den Niederschlag von der fünften Gruppe, der die Silbersalze der Anionen J′, Cl′, Br′ und CNS′ enthalten kann (vergl. S. 402) und den Niederschlag von der siebenten Gruppe zusammen für die siebente Gruppe zu untersuchen. Dabei ist zu berücksichtigen, daß durch die Untersuchungen auf Anionen der fünften Gruppe, je nach den Ergebnissen dieser Untersuchung, die Verarbeitung für die Prüfung auf Anionen der siebenten Gruppe wesentlich abgekürzt werden kann. Im folgenden werde ich den vollen Gang zur Untersuchung auf Anionen der siebenten Gruppe beschreiben.

Tabelle VII.

Das Filtrat der sechsten Gruppe wird mit Schwefelsäure gefällt; dann wird filtriert. Die Lösung wird untersucht.

Prüfung auf CNS′. Ein Teil der Lösung wird mit $FeCl_3$ versetzt. Rote Färbung zeigt CNS′ an.

Entfernung von CNS′ und Prüfung auf J′, Br′ und Cl′. Der andere Teil der Lösung wird mit HNO_3 angesäuert und mit $AgNO_3$-Lösung gefällt. Man filtriert, wäscht und trocknet den Niederschlag. Er wird mit dem Niederschlag der fünften Gruppe (siehe S. 404) zusammengebracht. In einer Porzellanschale wird er mit konz. Salpetersäure etwa 1 Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, wobei das Silberrhodanid oxydiert wird. Der getrocknete Rückstand wird mit verdünnter Schwefelsäure und Zink reduziert. Das abgeschiedene Silber wird filtriert und die Lösung untersucht.

Prüfung auf J′ und Br′. Ein Teil der Lösung wird mit KNO_2 versetzt und mit CS_2 geschüttelt. In Gegenwart von J′ wird der Schwefelkohlenstoff weinrot. Das Jod-Ion wird auf diese Weise vollständig oxydiert. Man filtriert durch ein mit Wasser benetztes Filter. Das Filtrat wird mit Chlorwasser versetzt und mit CS_2 geschüttelt. Gelbe bis braune Färbung des letzteren zeigt Br′ an.

Prüfung auf Cl′. Sind J′ und Br′ nicht anwesend und gibt die

Lösung mit $AgNO_3$-Lösung einen weißen Niederschlag, so zeigt dies die Anwesenheit von Chlor-Ionen an. Wenn J' und Br' anwesend sind, so müssen sie, bevor auf Cl' geprüft wird, entfernt werden. Die Entfernung von J' allein geschieht, indem die Lösung mit KNO_2 oder Nitrosylschwefelsäure versetzt und gekocht wird. Zur Entfernung von Br' und J' verfährt man folgendermaßen[1]): Ein Teil der Lösung wird in dem Kolben A (Abb. 68) mit Permanganatlösung und Schwefelsäure versetzt und erwärmt, wobei das Jod zu HJO_3 und Br' und Cl' zu Br_2 und Cl_2 oxydiert werden. Man leitet durch die Mischung einen Luftstrom, der dann durch 3—4 *ccm* Wasser und 0,5 *ccm* einer 0,5%igen Lösung von KBr geleitet wird. Bei Gegenwart von Chlor in dem Gasstrom findet hier die Reaktion $2\,Br' + Cl_2 = Br_2 + 2\,Cl'$ statt. Das Brom wird vom Gasstrom mitgerissen, so daß in der letzten Lösung KBr und KCl bleiben. Man gibt zu dieser Lösung 6 *ccm* 5 n-Schwefelsäure und 6 *ccm* 2%ige Natriumbromatlösung hinzu. Unter Erwärmen wird ein Luftstrom eingeleitet, der das Brom austreibt: $5\,HBr + HBrO_3 = 3\,Br_2 + 3\,H_2O$. Die Lösung wird dann verdünnt und mit Silbernitrat auf Chlor-Ionen geprüft.

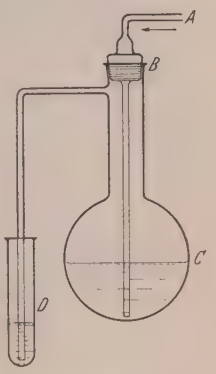


Abb. 68.

VIII. Anionen der achten Gruppe: ClO_3', ClO_4', BrO_3'.

Tabelle VIII.

Das Filtrat von der siebenten Gruppe wird auf die achte Gruppe untersucht.

Prüfung auf BrO_3'. Ein Teil des Filtrats, das kein Silbernitrat enthalten darf, wird mit Zink und Schwefelsäure versetzt. In Gegenwart von BrO_3' wird die Flüssigkeit gelblich, riecht nach Brom und färbt Schwefelkohlenstoff gelb bis braun.

Prüfung auf ClO_3'. Ist die Prüfung auf BrO_3' negativ ausgefallen, so setzt man zu der klaren Lösung Silbernitrat hinzu, reduziert mit Zink und Schwefelsäure und filtriert. Zum Filtrat wird Silbernitrat zugesetzt. Entsteht dabei ein Niederschlag, so zeigt das die Gegenwart von ClO_3' an.

Wenn die Prüfung auf BrO_3' positiv ausgefallen ist, so wird folgendermaßen auf ClO_3' und ClO_4' geprüft. Der Niederschlag, der nach dem Reduzieren mit Zink und Schwefelsäure mit $AgNO_3$ entstanden ist, wird filtriert.

[1]) M. Dimitroff, diese Ztschrft. **62**, 451 (1923); Ztschrft. f. anorg. Chem. **140**, 253 (1924); vergl. diese Ztschrft. **72**, 375 (1927).

Der Niederschlag kann AgCl und AgBr enthalten. Er wird mit Zink und Schwefelsäure reduziert, filtriert und das Filtrat, wie in der siebenten Gruppe angegeben, auf Chlor- und Brom-Ionen geprüft. Ihre Gegenwart zeigt die Gegenwart von ClO_3' und BrO_3' in der ursprünglichen Lösung an.

Die Lösung wird auf ClO_4 geprüft. Man fällt zu diesem Zweck die Silber- und Zink-Ionen mit einem KOH-Überschuß, filtriert, setzt dem Filtrat einen Überschuß von $FeSO_4$ hinzu nnd kocht. Dann filtriert man wieder, oxydiert die klare Lösung mit Salpetersäure und prüft mit $AgNO_3$ auf Chlor-Ion. Der positive Ausfall der Probe zeigt die Anwesenheit von ClO_4' an.

Sofia (Bulgarien), Chemisches Institut der Universität.

Über die colorimetrische Bestimmung des Titans in Gegenwart von Bromverbindungen.

Von

David Lewis.

[Eingegangen am 30. September 1936.]

Bekanntlich wird Bromid-Ion in stark saurer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd zu Brom oxydiert, wobei Färbung eintritt. Wenn derselbe Vorgang bei der colorimetrischen Bestimmung von Titan vorkommt, veranlaßt die Anwesenheit von Bromverbindungen bei dieser Analyse zu hohe Resultate. In neuerer Zeit sind nun unter demselben Titel wie diese Mitteilung zwei Arbeiten erschienen, in denen die Autoren Methoden zur Vermeidung dieser Fehlerquelle veröffentlicht haben. Sie gehen dabei so vor, daß eine Abscheidung des Broms vor der Titanbestimmung durchgeführt wird. In der einen Arbeit[1]) extrahiert man nach vollständiger Oxydation das freigemachte Brom mit einem indifferenten Lösungsmittel wie Chloroform. In der anderen Arbeit[2]) fällt man das Halogen der sauren, Wasserstoffsuperoxyd enthaltenden Lösung mit $AgNO_3$ aus. Freies Brom wird hierbei zu Bromid reduziert, so daß am Endpunkt die gesamte Menge an Brom gefällt wird.

In der vorliegenden Arbeit wird eine Methode beschrieben, bei der keine Vorbehandlung nötig ist. Sie gründet sich auf die Reaktion des Halogens mit Aceton unter Bildung des farblosen Halogenacetons in saurer Lösung. Wie folgende qualitative Versuche zeigen, verläuft diese Reaktion bei demselben Säuregehalt viel schneller als die Oxydation des Bromids. Nach dem Vermischen von etwa 10 *ccm* 0,1 n-Kaliumbromid-

[1]) G. P. Lutschinsky und Antonina Iwanowna Lichatschewa, diese Ztschrft. **103**, 196 (1935). — [2]) H. A. Liebhafsky, diese Ztschrft. **105**, 113 (1936).

lösung mit 3 *ccm* 12 n-Schwefelsäure und 1 *ccm* 3%iger Wasserstoffsuperoxydlösung färbt sich die Lösung allmählich gelb. Fügt man jetzt 1 *ccm* Aceton zu und schüttelt, so verschwindet die Färbung in einigen Sekunden und die Lösung bleibt stundenlang farblos. Setzt man das Aceton vor dem Wasserstoffsuperoxyd zur Lösung hinzu, so tritt keine Färbung ein.

Um die Methode zu prüfen, wurde wie bei der üblichen Titanbestimmung verfahren. Die Kaliumbromid enthaltende Titanlösung (1,00 *ccm* = 0,500 *mg* Ti) wurde mit 30 *ccm* 12 n-Schwefelsäure, mit 3 *ccm* 3%iger Wasserstoffsuperoxydlösung und 5 *ccm* analysenreinem Aceton versetzt und auf 100 *ccm* verdünnt. Zum Vergleich diente dieselbe Titanlösung ohne Bromid oder Aceton. In nachstehender Tabelle werden einige typische Resultate gegeben.

KBr	Ti		Differenz
	gegeben	gefunden	
g	*mg*	*mg*	%
0	5,00	4,95	— 1,0
0,238	5,00	4,99	— 0,2
1,00	2,50	2,58	+ 3,2
1,00	5,00	4,98	— 0,4
1,00	10,00	10,00	± 0
5,00	5,00	4,94	— 1,2

Die Differenzen liegen meist innerhalb des Ablesungsfehlers des Colorimeters (2%).

Die Methode dürfte auch in Gegenwart von Jodid brauchbar sein[1]).

Department of Chemistry
The City College
College of the City of New York.
New York, N. Y.

Verfahren zur interferometrischen Bestimmung von Salpeter in Schwarzpulver.

Von

V. Öhman und Gavonne Laurent.

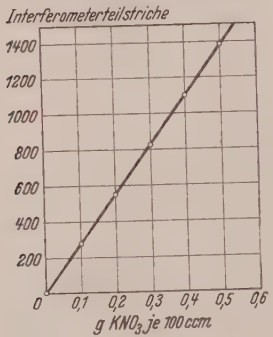
[Eingegangen am 16. Oktober 1936.]

Bei dem unten beschriebenen Verfahren wird die Salpetermenge in einer Lösung durch Interferenz bestimmt. Als Meßgerät dient ein Flüssigkeitsinterferometer von Zeiss mit 4 *cm* langen Kammern. Beim Vergleich von Lösungen mit 1% Unterschied im Salpetergehalt findet

[1]) D. Lewis, Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 8, 199 (1936).

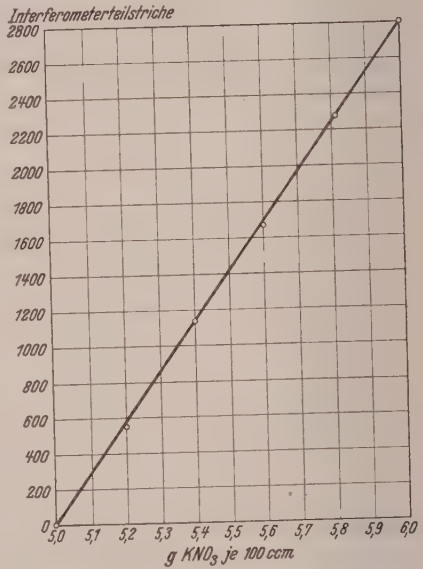
man mit Abbes Refraktometer bei 20° C eine Differenz des Brechungsindex von 0,001, während man mit dem genannten Interferometer eine Differenz von ungefähr 2800 Teilstrichen erhält. Da man mit diesem Instrument leicht mit einer Genauigkeit von 15 Teilstrichen ablesen kann, liegt hier offenbar die Möglichkeit eines für analytische Zwecke hinreichend genauen Bestimmungsverfahrens vor.

Es wurden zwei Reihen von Salpeterlösungen untersucht. In der ersten Versuchsreihe wurde die Interferenz zwischen Wasser und Salpeterlösungen bestimmt, in der zweiten die zwischen



Interferenz zwischen Wasser und Salpeterlösungen.
4 *cm*-Kammer.
Temperatur 19,1°—19,2° C.

Abb. 69.



Interferenz zwischen einer Lösung von 5 *g* KNO_3 je 100 *ccm* und solchen mit höherem Salpetergehalt.
Temperatur 20,0° C.

Abb. 70.

einer Salpeterlösung mit 5,00 *g* KNO_3 je 100 *ccm* und Salpeterlösungen höherer Konzentration. Die Meßergebnisse sind in den Diagrammen der Abb. 69 und 70 veranschaulicht. In den Diagrammen wurde der Interferenzwert der Vergleichslösungen von den Meßwerten abgezogen und die ausgezogenen Kurven gehen daher durch den Nullpunkt. Die Differenzen liegen, wie ersichtlich, auf einer Geraden. Das Diagramm der Abb. 65 kann als Unterlage für die praktische Ausführung des Analysenverfahrens dienen.

Etwa 7,5 *g* Pulver werden eingewogen und mit 50 *ccm* destilliertem Wasser versetzt; dann wird einige Minuten gekocht. Man filtriert, wäscht mit heißem Wasser und füllt das Filtrat nach dem Erkalten auf 100 *ccm* auf. Die linke Flüssigkeitskammer des Interferometers wird nun zur Hälfte mit dieser Lösung gefüllt, die rechte mit der Vergleichslösung

(5,00 *g* trockenes Kaliumnitrat je 100 *ccm*). Die Temperatur des Thermostatwassers soll — 20° C betragen. Man läßt die Kammern einige Minuten im Interferometer stehen, worauf die Interferenz in üblicher Weise bestimmt wird. Bei niedrigerem Salpetergehalt als 66,5% werden die Kammern vertauscht.

Die Fehler beim Wägen und Verdünnen sind unbedeutend und können vernachlässigt werden. Die Ablesung im Interferometer dürfte sich sicher immer auf 15 Teilstriche genau ausführen lassen. Dies entspricht einem Fehler von maximal 0,1%. Es wurden etwa 50 Kontrollanalysen ausgeführt, wobei als Vergleichsverfahren die alte Eindampfmethode diente, bei der das Pulver mit Wasser ausgelaugt und die wäßrige Lösung auf dem Wasserbad eingedampft wird. Bei der Hälfte dieser Kontrollen wurden zwischen den beiden Verfahren kleinere Differenzen als 0,1% gefunden. Der größte Unterschied betrug 0,2%. Während die Dauer einer Analyse nach dem alten Verfahren wenigstens 5 Stunden beträgt, läßt sich eine Salpeterbestimmung nach der interferometrischen Methode mit Leichtigkeit in 30 Minuten ausführen.

Diese interferometrische Bestimmung von Salpeter ist schon seit einem Jahre im Laboratorium der Nitroglycerin Aktiebolaget zur Zufriedenheit angewendet worden und hat sich als sehr vorteilhaft erwiesen, da sie trotz beträchtlicher Zeitersparnis die gleiche Genauigkeit wie die alte Methode ergibt.

Zur Frage der Anwendung der Pikrinsäure bei der qualitativen mikrochemischen Analyse.

Von

A. F. Orlenko und N. G. Fessenko.

Ausgeführt im Laboratorium für analytische Chemie an der Gorkier Universität.

[Eingegangen am 13. Juli 1936.]

Bekanntlich gibt die Pikrinsäure mit Metallsalzen in Wasser schwer lösliche Salze oder Metallpikrate, die das Resultat der Austauschreaktion sind.

D. Müller und R. F. Marchand[1]) waren die ersten, die Pikrate erhalten haben, indem sie auf Metallcarbonate eine gesättigte wäßrige Lösung von Pikrinsäure einwirken ließen. Sie stellten fest, daß einige Metalle mit Pikrinsäure Doppelsalze bilden, wobei als zweiter Komponent stets ein Alkali-Kation beobachtet werden konnte.

[1]) F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie, II, S. 686 (1896).

Auf Grund der Angaben von Müller und Marchand empfahl A. Rymsza[1]) im Jahre 1889, zur qualitativen Fällung der Pikrinsäure eine Kupfersalzlösung und 10%iges Ammoniak anzuwenden.

Im Jahre 1931 empfahl I. M. Korenman[2]) auf Grund der Anweisungen von Rymsza ein Reagens, das zwei Teile einer gesättigten wäßrigen Lösung von Pikrinsäure und einen Teil 10%iges Ammoniak enthält, zu benutzen, um Cu¨, Co¨, Ni¨, Cd¨, Hg¨ und Au‴ nachzuweisen. Die Reaktion ergab bei der von uns durchgeführten Nachprüfung ganz befriedigende Resultate. K. Haushofer[3]) wandte zum Nachweis von Kalium nur eine wäßrige Lösung von Pikrinsäure als mikrochemisches Reagens für Metalle an; ferner empfahl Fr. Steidler[4]) zum Nachweis von Zirkonium eine gesättigte wäßrige Lösung von Pikrinsäure, wobei die Erfassungsgrenze 0,2 γ betrug.

Im Jahre 1930 empfahl A. J. Steenhauer[5]) die Pikrinsäure zum Nachweis von Thallium.

Andere Hinweise auf die Anwendung einer wäßrigen Lösung von Pikrinsäure als Reagens zum mikrochemischen Nachweis von Metallen sind nicht vorhanden.

Unsere Untersuchung hatte den Zweck, die Pikrate systematisch zu erforschen, um die empfindlichen und charakteristischen Reaktionen, die in der Praxis der mikrochemischen Analyse benutzt werden können, aufzufinden.

Als Reagens nahmen wir eine gesättigte wäßrige Lösung von umkrystallisierter Pikrinsäure. Anfänglich nahmen wir zur Reaktion die Carbonate und Hydrate der Metalle; bei der Analyse ergaben sich aber Schwierigkeiten, da man die Metalle fällen und das fixe Alkali nachher sorgfältig auswaschen muß; daher mußten wir von diesem Verfahren absehen, obwohl die Reaktionen gut eintraten. Dann versuchten wir die Pikrinsäure auf ein Salz einer Mineralsäure einwirken zu lassen. In diesem Fall war die Empfindlichkeit etwas geringer, man konnte aber die Metalle unmittelbar in der Lösung nachweisen.

Wir arbeiteten folgendermaßen: 1 Tropfen der zu prüfenden Lösung (0,02 *cmm*) wurde auf die Platte aufgetragen, bis auf einen feuchten Rest eingedunstet, dann wurde auf den Rand des Rückstandes ein Reagenstropfen gebracht; nach einiger Zeit hatten sich Krystalle gebildet. Das saure Medium läßt eine normale Bildung der Pikratkrystalle nicht zu, da die Säure in diesem Fall eine Zersetzung des Pikrats hervorruft; das Vorhandensein von Mineralsäure in der Lösung vermindert aber

[1]) Ein Beitrag zur Toxikologie der Pikrinsäure (1889); vergl. diese Ztschrft. **36**, 813 (1897); **90**, 114 (1932). — [2]) Journ. chem. Ind. (russ.) **8**, 276 (1931); diese Ztschrft. **90**, 114 (1932). — [3]) Mikroskopische Reaktionen S. 58 (1885). — [4]) F. Emich, Die mikrochemische Analyse (russische Ausgabe), S. 148 (1931). — [5]) Mikrochemie, Pregl-Festschrift, S. 315 (1929).

auch die Löslichkeit der Pikrinsäure, deren Niederschlag aus farblosen Blättchen besteht (Abb. 71), die das Gesichtsfeld im Mikroskop erfüllen, was die Beobachtung der Pikratkrystalle erschwert.

Die Krystallbildung kann man daher nur im neutralen und alkalischen Medium beobachten.

Wir haben gefunden, daß mit Hilfe einer wäßrigen Pikrinsäurelösung folgende Kationen nachgewiesen werden können:

Kalium (Abb. 72). Beim Auftragen eines Tropfens des Reagenses und der Kaliumsalzlösung bilden sich glänzende Nadeln, die in allen Regenbogenfarben spielen. Einzelne Krystalle vereinigen sich bei einigermaßen konz. Kaliumsalzlösungen zu kompakten Sternchen; in verdünnten Lösungen kann man nur einzelne Nadeln beobachten. Krystalle von rhombischer Syngonie[1]) (v. Fedorow). Erfassungsgrenze[2]): 0,18 γ; Grenzkonzentration 1:5500[3]).

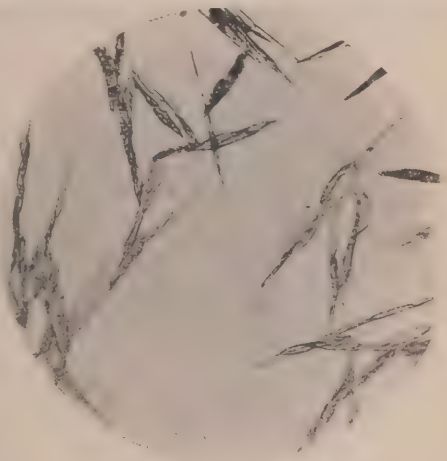


Abb. 71. Pikrinsäure.

Abb. 72. Kaliumpikrat.

[1]) Ztschrft. f. Krystallogr. und Mineralog. **24**, 605 (1895); **31**, 21 (1899); nach F. Klockmann, Lehrbuch d. Mineralogie. 5. u. 6. Aufl., S. 50 (1912). — [2]) Unter „Erfassungsgrenze" versteht F. Feigl die kleinste überhaupt nachweisbare Menge in Gamma, ganz unabhängig vom Volumen. Fr. L. Hahn [Mikrochemie 8, 76 (1930)] schlägt im Einverständnis mit Feigl vor, den Ausdruck Empfindlichkeitsgrenze durch Grenzkonzentration zu ersetzen. Der Ausdruck „Empfindlichkeit" bleibt der Kennzeichnung des Gesamtbildes einer Reaktion vorbehalten; eine Reaktion ist um so empfindlicher, je kleiner Erfassungsgrenze, Grenzkonzentration und, bei Prüfung in Gegenwart von Fremdstoffen, das Grenzverhältnis gegen jeden einzelnen dieser Stoffe sind. — [3]) Die Grenzkonzentration wurde in bezug auf 1 Mikrotropfen (= 1 *cmm* = 1 *mg*) berechnet (H. Behrens und P. D. C. Kley, Mikrochemische Analyse. 3. u. 4. Aufl., S. 4 (1921).

Natrium (Abb. 73). Die Krystalle von Natriumpikrat stellen Nadelbündel dar, die erst nach einiger Zeit auftreten und sich von den Kaliumkrystallen unterscheiden. Sie zeichnen sich durch eine geringere Färbung aus und sind leichter löslich. Erfassungsgrenze: 1,1 γ; Grenzkonzentration: 1:900.

Abb. 73. Natriumpikrat.

Ammonium. Das Ammonium bildet dem Kaliumpikrat analoge Krystalle, was auch zu erwarten war. Erfassungsgrenze: 0,3 γ; Grenzkonzentration: 1:3300 (abgerundet).

Falls die Ionen der Alkaligruppe Kalium, Natrium, Ammonium nebeneinander zugegen sind, empfehlen wir folgendes Verfahren, das gute Resultate liefert:

Das Ammoniumsalz wird durch Erhitzen der Platte entfernt, danach wird 1 Reagenstropfen auf den zurückgebliebenen trocknen Rest gebracht und 1 Minute einwirken gelassen. Die dichteste Ansammlung von Krystallen wird im Gesichtsfeld mit 2 Tropfen Wasser verdünnt; dabei löst sich das Natriumpikrat auf, das Kaliumpikrat dagegen bleibt unverändert.

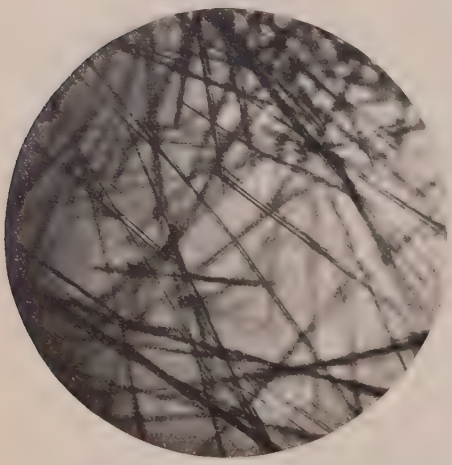


Abb. 74. Magnesiumpikrat.

Magnesium (Abb. 74). Die Magnesiumpikratkrystalle sind lange farblose Nadeln, die sich nur wenig von denen des Natriumpikrats unterscheiden. Erfassungsgrenze: 2,3 γ; Grenzkonzentration: 1:430 (abgerundet).

Barium (Abb. 75. S. 415). Eine Lösung von Bariumchlorid wurde bis auf einen feuchten Rest eingedunstet, darauf der Wirkung eines Tropfens des Reagenses unterworfen: nach einiger Zeit konnte man eine große

Menge von Krystallen beobachten. Die Krystalle haben im Mikroskop die Form eines an den Seiten gedehnten Rhombus und Vierecks. Erfassungsgrenze: 2,3 γ; Grenzkonzentration: 1:430 (abgerundet).

Strontium. Die Krystalle von Strontiumpikrat sind breite Nadeln, die sich von den anderen Pikratkrystallen unterscheiden. Erfassungsgrenze: 6,1 γ; Grenzkonzentration: 1:160 (abgerundet).

Calcium. Die Löslichkeit des Calciumpikrats ist so groß, daß das empfohlene Reagens zum Nachweis des Calciums nicht in Frage kommt. Es kann folgende Gesetzmäßigkeit beobachtet werden:

Mit steigendem Atomgewicht der Elemente der zweiten Gruppe (Calcium, Strontium, Barium) wächst die Empfindlichkeit der Reaktion mit Pikrinsäure.

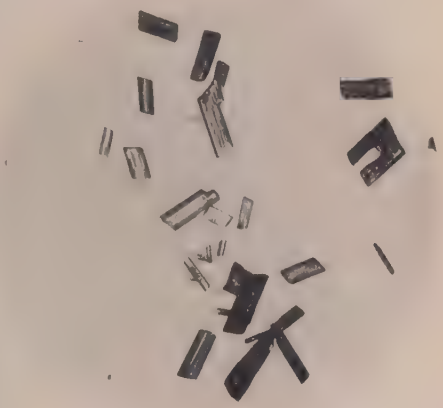


Abb. 75. Bariumpikrat.

Nickel und Kobalt. Nickel und Kobalt geben einander ähnliche Krystalle – lange Nadeln. Das Nickelpikrat unterscheidet sich vom Kobaltpikrat dadurch, daß das erstere hellgrün, das letztere rosa gefärbt ist. Erfassungsgrenze für Nickel: 7,2 γ; Grenzkonzentration: 1:140 (abgerundet).

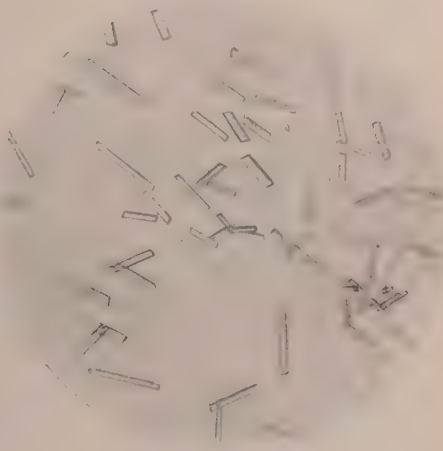


Abb. 76. Bleipikrat

Die Empfindlichkeit für Kobalt ist so gering, daß die Reaktion nicht zum mikrochemischen Nachweis zu gebrauchen ist.

Blei (Abb. 76). Das Bleipikrat stellt lange farblose Nadeln dar. Erfassungsgrenze: 4,9 γ; Grenzkonzentration: 1:200 (abgerundet).

Die Empfindlichkeit der Reaktion für Blei läßt sich auf das Zweieinhalbfache steigern, wenn man Bleiacetat der Wirkung einer Pikrinsäurelösung unterwirft. In diesem Fall bildet sich, wie Müller gezeigt hat, folgendes Salz: $Pb(C_2H_3O_2)[C_6H_2(NO_2)_3O].4\,H_2O$, dessen Krystalle im Mikroskop die Form gedehnter Rhomben haben (Abb. 76, S. 415). Erfassungsgrenze: 2,0 γ, Grenzkonzentration: 1:500.

Abb. 77. Zinkpikrat.

Zink (Abb. 77). Bei der Einwirkung von Pikrinsäure auf trocknes Zinksulfat erscheinen im Gesichtsfeld zerstreute Bündel feiner hellgelber Nadeln.

Quecksilber (Abb. 78). Wenn man zu einem durch Erwärmen konz. Tropfen des Reagenses Tropfen einer Mercuro- oder Mercurisalzlösung bringt, so erscheinen sofort orangefarbene Krystalle von Quecksilberpikrat, die im Mikroskop infolge der Undurchsichtigkeit des Pikrats als schwarze Kreuze oder Dendrite beobachtet werden können. Erfassungsgrenze: 3,0 γ, Grenzkonzentration: 1 : 330 (abgerundet).

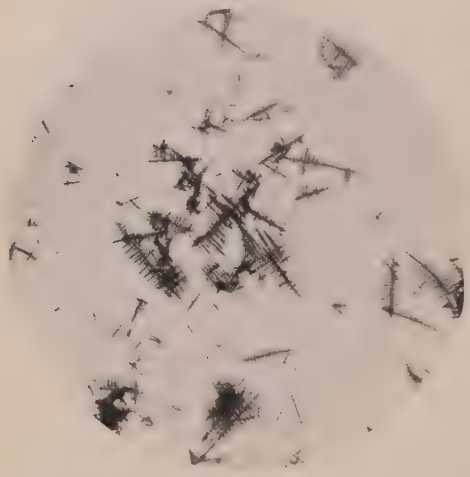


Abb. 78. Quecksilberpikrat.

Silber (Abb. 79, S. 417). Bei der Einwirkung des Reagenses auf das eingetrocknete Silbernitrat bilden sich Silberpikratkrystalle in Form von gespaltenen Nadeln und Rosetten, die besonders kennzeichnend für das Silberpikrat sind; diese Rosetten bestehen aus feinen, gebogenen braunen oder strohgelben Blättern, die an der Grundfläche gespalten sind. Erfassungsgrenze: 2,0 γ, Grenzkonzentration: 1:500.

Zusammenfassung.

Untersucht wurden 21 Kationen, die besonders oft in der analytischen Praxis vorkommen; dabei ergab sich, daß man durch Einwirken einer gesättigten wäßrigen Lösung von Pikrinsäure auf Metallsalze mit genügender Empfindlichkeit außer dem von Haushofer angegebenen Kalium noch folgende Kationen nachweisen kann:

$NH_4^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$, $Pb^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $Hg^{\cdot}$, $Hg^{\cdot\cdot}$ und $Ag^{\cdot}$.

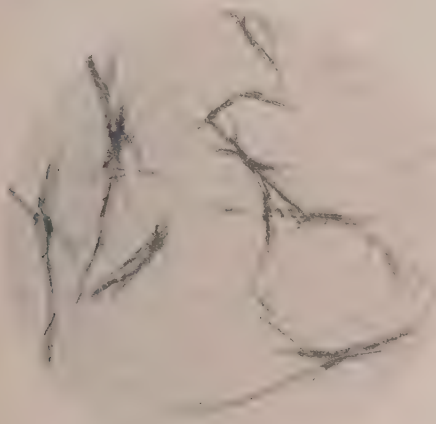


Abb. 79. Silberpikrat.

Die Verfasser sprechen Herrn Professor Djatschkowsky ihren besten Dank aus für die ihnen bei der Ausführung dieser Arbeit gegebenen Ratschläge.

Makrobestimmung des Kaliums mit Hilfe des Nitritverfahrens.

Von

L. Jendrassik und **A. Polgár.**

Aus der Medizinischen Klinik der Universität Pécs, Ungarn.

[Eingegangen am 25. September 1936.]

Zur maßanalytischen Bestimmung des Kaliums in der Biochemie, besonders bei physiologischen Untersuchungen, wo es sich meistens um kleine Mengen handelt, findet die Fällung als Hexanitrokobaltiat fast allgemeine Anwendung. In der anorganischen und allgemeinen chemischen Analyse dagegen konnte diese spezifische und empfindliche Fällungsart

bisher keine ausgedehnte Verwendung finden; die am meisten empfohlenen und benutzten Methoden sind auf anderen Reaktionen aufgebaut. Zu dieser Gestaltung der Dinge dürfte die Arbeit von W. Strecker und A. Jungck[1]) beigetragen haben, die verschiedene Bestimmungsmethoden des Kaliums einer eingehenden Prüfung unterzogen haben. Hinsichtlich der Nitritmethode kamen sie dabei zu der Schlußfolgerung, daß diese zu einer genügend genauen Bestimmung des Kaliums ungeeignet ist.

Auf Grund unserer Erfahrungen finden wir das Ergebnis von Strecker und Jungck insofern zutreffend, als die Bestimmung in ihrer früheren Form und mit dem auf üblichem Wege hergestellten Fällungsreagens keine befriedigenden Werte gibt. Indes fanden wir, daß es eine Möglichkeit gibt, die Nitritmethode genügend exakt zu gestalten. Nach der vor einigen Jahren von einem von uns (L. Jendrassik) und J. Szél[2]) gemachten Mitteilung sind zu diesem Zweck besonders zwei Maßnahmen geeignet. Erstens erhält man den Niederschlag genau nach der Formel $K_2Na[Co(NO_2)_6]$, wenn man nicht mit einem vorher zubereiteten Fällungsreagens arbeitet, wie man dies seit L. L. de Koninck zu tun pflegt, sondern die Komponenten dieser Mischung, die Lösungen von $NaNO_2$, Kobaltsalz und die Essigsäure einzeln der zu untersuchenden Kaliumlösung zufügt. Ein Eindampfen, wie dies A. Wassilieff und N. Matwejef[3]) vorgeschlagen haben, ist dabei nicht erforderlich und auch das Erwärmen bietet keine Vorteile.

Zweitens fanden wir, daß sich Hexanitrokobaltiate in konz. Schwefelsäure schon bei Zimmertemperatur in wenigen Sekunden auflösen, wobei sich Nitrose bildet. Mit Permanganat in geeigneter Weise zusammengebracht, kann ihr Nitritgehalt ohne Verluste titriert werden. Es erwies sich als vorteilhaft, die zu gleichen Teilen mit 50%iger Schwefelsäure verdünnte Nitrose in überschüssiger Permanganatlösung aufzufangen und deren Rest jodometrisch zu titrieren. Diese Methode haben wir zuerst in Halbmikroform und für reine Lösungen (bezw. nach Hitzeveraschung erhaltene) angegeben[4]). Später wurde sie von dem einen von uns (L. Jendrassik) und F. Takács[5]) auch für Körpersäfte ohne Veraschung sowie in photometrischer Form ausgearbeitet. Durch H. Willstaedt[6]) wurde das Verfahren inzwischen in Verbindung mit einer vorangehenden nassen Veraschung angewendet.

Nun möchten wir zeigen, daß unsere Methode nicht nur bei kleineren Kaliummengen, sondern auch bei 0,02—0,1 n-Lösungen direkt anwendbar ist. Diese Makroform unterscheidet sich von der Halbmikroform der

[1]) Diese Ztschrft. **63**, 161 (1923). [2]) Biochem. Ztschrft. **267**, 124 (1933); vergl. auch diese Ztschrft. **103**, 231 (1935). — [3]) Diese Ztschrft. **81**, 106 (1930). [4]) L. Jendrassik und J. Szél, a. a. O. — [5]) Biochem. Ztschrft. **274**, 194 (1934). — [6]) Acta med. scand. **84**, 104 (1934).

Methode prinzipiell nicht, indes sind die zu beschreibenden Einzelheiten der Ausführung für den Erfolg wesentlich.

Ausführung: In Bechergläser mit Ausguß werden 10 *ccm* der zu untersuchenden Lösung (2—10 *mg* K), 5 *ccm* einer 25%igen Lösung von krystallisiertem Kobaltsulfat oder Kobaltnitrat, 10 *ccm* 50%iger $NaNO_2$-Lösung und 5 *ccm* Acetatmischung (2 Teile konz. Na-Acetat-Lösung + 1 Teil konz. Essigsäure) gebracht. Gleichzeitig werden zwei Leerproben angesetzt, und zwar anstatt der kaliumhaltigen Lösung mit 10 *ccm* Wasser. Diese Mischungen läßt man bei Zimmertemperatur 5—18 Stunden stehen. Zur Trennung des Niederschlags dient ein Hirschberg-Trichter (trichterförmige Nutsche, auf eine Saugflasche gesetzt; Durchmesser der perforierten Platte 25—29 *mm*), der mit einer 2,5 *mm* dicken Filterschicht von reinem Asbest beschickt wird.

Von entscheidender Wichtigkeit ist die Sauberkeit des Asbests. Zwecks Reinigung wird er vor Beginn jeder Arbeit mit Wasser ausgewaschen, sodann mit etwa 10 *ccm* konz. Schwefelsäure behandelt und unmittelbar nachher mit 10—30 *ccm* einer etwa 0,005 n-Kaliumpermanganatlösung (frisch durch Auflösen eines Kryställchens nach Augenmaß hergestellt), sodann mit der gleichen Menge einer etwa n-Natronlauge, endlich mit Wasser unter Saugen durchgespült.

Auf den gereinigten Asbest wird der Niederschlag unter gelindem Saugen aufgetragen und möglichst gleichmäßig in dünner Schicht verteilt. (Einfetten des Ausgusses ist vorteilhaft.) Das Becherglas wird mit 50—70 *ccm* Wasser nachgewaschen (Becherglas entleeren, bis zum letzten Tropfen absaugen!). Nun wird der Trichter mitsamt dem Gummistopfen herausgehoben, das an der Trichterspitze etwa haftende Wasser abgetrocknet und der Trichter auf eine andere Saugflasche gesetzt, in die vorher 20 *ccm* 0,1 n-$KMnO_4$-Lösung und etwa 200 *ccm* Wasser gegeben worden sind. In den Trichter füllt man etwa 10 *ccm* konz. Schwefelsäure ein, in das Becherglas etwa 3 *ccm*. Das Lösen des Niederschlages erfolgt schnell und kann durch Reiben mit einem Glasstäbchen noch gefördert werden. Nach völligem Lösen wird die Nitrose in die Flasche eingesaugt (ein Glasstäbchen, vom Trichterende bis zum Flaschenboden reichend, verhindert dabei das Spritzen), nachher die Schwefelsäure aus dem Becherglas. Schließlich wird das Filter zweimal mittels 3 *ccm* 50%iger Schwefelsäure vom Becherglas aus, sodann mit etwas Wasser nachgewaschen. Der Inhalt der Flasche wird durch Umschwenken gemischt; nach Ablauf von ungefähr 5 Minuten fügt man etwa 5 *ccm* 15%iger KJ-Lösung zu und titriert das ausgeschiedene Jod mittels 0,1 n-Thiosulfatlösung zurück. Die Leerproben werden ebenso behandelt. Zwischen den einzelnen Proben wird der Asbest mit etwas angesäuerter frischer Permanganatlösung, Wasser, Lauge und Wasser in der oben erwähnten Weise durchgespült.

Berechnung: [*ccm* Thiosulfatlösung der Leerprobe — *ccm* Thiosulfatlösung der Hauptprobe] × 0,6515 = K in *mg*. Die Zahl 0,6515 ist der sich aus der Formel des Niederschlags ergebende stöchiometrische Faktor.

Der mittlere Fehler der Methode ergab sich aus 22 Parallelbestimmungen (8 *mg* K) zu 0,02%. Auch bei 2—4 *mg* K bleibt der mittlere Fehler (bei der obigen Arbeitsweise, 8 Bestimmungen) unterhalb 0,3%.

Zusammenfassung.

Die Kaliumbestimmungsmethode von Jendrassik und Szél, wobei der Niederschlag, $K_2Na[Co(NO_2)_6]$, durch getrenntes Zufügen von Nitrit, Kobaltsalz und Essigsäure genau der Formel entsprechend gewonnen und sodann in konz. Schwefelsäure gelöst wird, ist auch als Makromethode auf 0,02—0,1 n-Lösungen direkt anwendbar. Der Arbeitsgang, dessen Einzelheiten beschrieben werden, unterscheidet sich von der des Halbmikroverfahrens.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

H. Brückner. H. Hölemann.

Über ein Universalebullioskop hat kürzlich W. Świetoslawski[1]) berichtet. Das Gerät besteht aus einem Differentialebullioskop und einem Kühler, an dessen Ende sich ebenfalls ein Behälter für das Thermometer befindet. Auf diese Weise kann der Siede- und der Kondensationspunkt der ersten und der letzten Fraktion bestimmt werden, ebenso lassen sich geringe Mengen der Flüssigkeit abdestillieren und auffangen. Eine Flüssigkeit kann dann als vollkommen rein angesehen werden, wenn Siedepunkt und der erste Kondensationspunkt nur um 0,001—0,002°, sowie der Siedepunkt und der letzte Kondensationspunkt um 0,01—0,02° verschieden sind. Durch Bestimmung dieser drei Temperaturen kann man die Reinheit einer Substanz hinsichtlich ihres Gehaltes an einer flüchtigen Verunreinigung nach Auflösen in einer reinen Flüssigkeit sehr genau feststellen. Ein azeotropes Gemisch liegt dann vor, wenn diese drei Temperaturen vollkommen gleich sind. H. Brückner.

Über ein Gerät zur Bestimmung des Volumgewichtes von festen Körpern, insbesondere von keramischen Scherben, das nach dem Verdrängungs- und Überlaufprinzip arbeitet, hat W. N. Welsowski[2]) berichtet. Es kann auf die Originalarbeit verwiesen werden.

H. Brückner.

---

[1]) Bull. int. Acad. polon. Sci. Lettres Ser. A 1933, S. 177; durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 3771 (1934). — [2]) Ceramics and Glass (russ.) **10**, Nr. 11, S. 20 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 1936 (1935).

Manometer. Ein empfindliches Manometer mit Ölfüllung nach S. Palkin[1]) ist in Abb. 80 wiedergegeben. Bei Füllung mit Paraffinöl entspricht 1 *mm* Höhenunterschied nur 0.067 *mm* Hg, bezw. bei einer Ablesegenauigkeit von 0,5 *mm* kann der Druck bis auf 0,033 *mm* Hg abgelesen werden. Die Füllung des Gerätes geschieht wie folgt. Durch Öffnen des Gummistopfens 8 wird über den Hahn 5 die benötigte Menge Quecksilber nach 0 eingefüllt und der Hahn 3 geschlossen. Daraufhin wird das Gerät bei geöffneten Hähnen 4, 6 und 7 luftleer gepumpt. Nach Schließen von 6 wird das Öl oder eine sonstige nichtflüchtige Flüssigkeit wie Butylphthalat bei 9 über den Hahn 6 nach 2 und schließlich nach 1 eingefüllt. Die Grenzschicht Quecksilber-Öl in 1 soll sich dabei etwa in der Mitte befinden. Nach Schließen von 3 wird das gesamte Gerät unter Erwärmen nochmals ausgepumpt, bis keine Gasabspaltung mehr beobachtet werden kann. Nach Verbindung von 0 mit der Atmosphäre über den Hahn 5 wird der Hahn 3 langsam geöffnet, worauf sich die Grenzschicht Quecksilber-Öl bis an das obere Ende des Gefäßes 1 verschiebt. Durch Schließen des Hahnes 4 wird der Stand der Ölfüllung festgehalten und daraufhin über den Hahn 5 das Gefäß 0 luftleer gepumpt, worauf nach Öffnen von Hahn 3 das Quecksilber von 1 nach 0 zurückfließt, anschließend wird der Hahn 3 wieder geschlossen. Auf diese Weise besteht zwischen der Quecksilber- und der Ölfüllung ein vollständiges Vakuum. Während die Pumpe weiterläuft, wird der Hahn 4 kurze Zeit geöffnet, wobei das Paraffinöl in die lange Capillare zurückgesaugt wird. Nunmehr wird das Gerät bei 10 an die Apparatur angeschlossen, der Hahn 4 geöffnet und der Druck kann direkt an der Skala der ölgefüllten Capillare abgelesen werden, nachdem das Gerät geeicht worden ist.

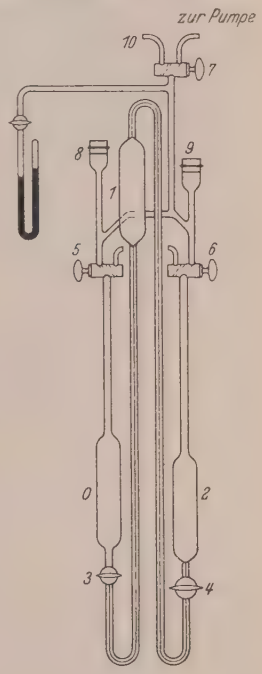


Abb. 80.

Abb. 81.

Eine neue Ausführungsform des abgekürzten Manometers, die in Abb. 81 abgebildet ist, hat G. Mönch[2]) beschrieben. Zur Herstellung benutzt man ein Scheidewandglasrohr, wie es für medizinische Zwecke dient, so daß die Schenkel I und II des üblichen U-förmigen Schenkelmanometers in dem gleichen cylindrischen Glasrohr untergebracht werden können. Die stabförmige Ausbildung vermindert die Bruchgefahr und ermöglicht eine bequeme

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 434 (1935). — [2]) Ztschrft. f. techn. Physik **16**, 236 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2404 (1935).

Ablesung, da die ebene Begrenzungswand der hinteren Säule zugleich zur Spiegelablesung dienen kann.

Ein manometrischer Druckregler nach G. B. Bachman[1]), der für einen Druckbereich zwischen 1 und 850 *mm* Hg verwendet werden kann, ist in Abb. 82 wiedergegeben. Er besteht im wesentlichen zunächst aus einem 8 *mm*-Manometerrohr, in dessen offenen Rohrschenkel zwei Platinkontakte P_1 und P_2 derart eingeschmolzen sind, daß P_1 sich genau 12 *cm* vom Boden entfernt befindet und seine Spitze genau mit der 10 *ccm*-Marke der Skala zusammenfällt. L_1 und L_2 stellen zwei Nadelventile für

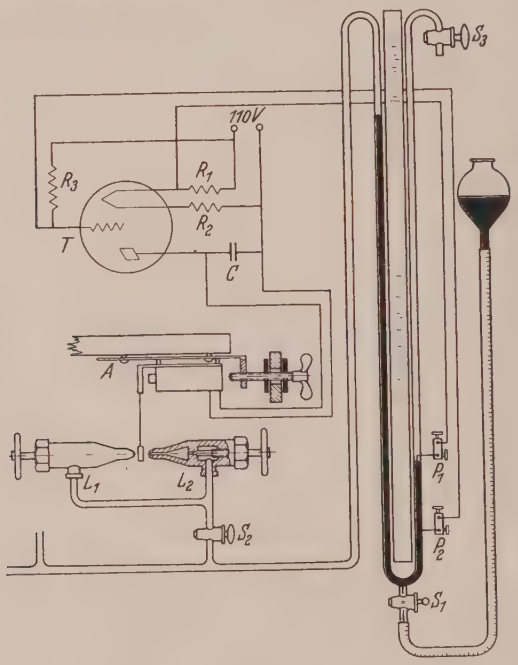


Abb. 82.

den Luftzutritt dar. Die elektrische Ausrüstung besteht aus einer Lampe R_1 von 40—60 Watt, der Lampe R_2 von 25—40 Watt, einem Widerstand R_3 von 3—5 Megohm, einem Kondensator C von 5 μ F und einer Triode T. Für die Einstellung eines Druckes unterhalb Atmosphärendruck öffnet man den Hahn S_3, setzt die Pumpe in Betrieb und stellt die Quecksilberfüllung im Manometer mittels der Niveaukugel so ein, daß der Höhenunterschied zwischen den beiden Quecksilberspiegeln, verringert um den Barometerdruck, dem geforderten Druck gleich ist; daraufhin wird S_3 geschlossen. Die Einstellung des Relais A erfolgt derart, daß ein Verschlußglied gegen L_2 arbeitet. Bei höherem Druck als dem Atmosphären-

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 7, 201 (1935).

druck wird die Vakuumpumpe durch eine Druckpumpe ersetzt und das Relais gegen L_1 geschaltet. Die Höhe P_1 über dem unteren Ende der Skala bestimmt hierbei den Druckbereich oberhalb 1 Atm, der beherrscht wird. Wenn höhere Drucke als 30—40 *mm* erforderlich sind, so muß der Kontakt P_1 an einer höheren Stelle angebracht werden. Das Gerät, bei dem Änderungen des Barometerdruckes ohne Einfluß sind, arbeitet mit einem Fehler von $\pm$ 0,2%; etwaige Temperatureinflüsse können durch Einbau des Manometers in einen Thermostaten behoben werden.

H. Brückner.

Als Thermostat für Temperaturen von 5 bis 20° wird von L. M. Pidgeon[1]) ein Dewargefäß verwendet, dessen Mantel mit Quecksilber gefüllt ist. Das Dewargefäß trägt auf seiner Außenwandung eine elektrische Heizwicklung wobei die Quecksilberfüllung gleichzeitig als Thermoregulator dient. Das gesamte Gerät befindet sich in einem Luftbad, das von 4° warmem Wasser umspült ist. H. Brückner.

Thermoregulatoren. Über einen Wärmeregler aus Glas mit Quecksilberfüllung hat C. C. Coffin[2]) berichtet. Die Vorrichtung besteht im wesentlichen aus einer mit Quecksilber gefüllten Spirale aus dünnwandigem abgeplattetem Glasrohr, das am einen Ende mittels eines Glashahnes abgeschlossen ist, während das andere Ende nach einer Capillare führt, in der sich ein verschiebbarer Platinkontakt befindet. Die zweite Stromzuführung ist in das Spiralrohr eingeschmolzen.

Auf einen praktischen und billigen Thermoregulator „Torpedoregulator", der von der Firma P. Beun & Co., Amsterdam C, Plantage Franschelaan 2, hergestellt wird, hat A. Raignier[3]) kürzlich aufmerksam gemacht. Bei diesem Apparat wird durch die Ausdehnung einer mit einem Äthergemisch gefüllten Metallkapsel ein Kupferstab bewegt, der einen in einem torpedoförmigen Gehäuse liegenden Quecksilberunterbrecher zum Kippen bringt und damit den Strom ausschaltet. Mittels einer Einstellschraube kann der Abstand zwischen der Kapsel und dem Unterbrecher geändert und damit jede gewünschte Temperatur eingestellt werden.

Das Schaltschema für einen einfachen Thermoregulator, der auf dem photoelektrischen Prinzip beruht, haben W. L. Walsh und N. A. Milas[4]) veröffentlicht. Es sei auf die Originalarbeit verwiesen.

H. Brückner.

Die verschiedenen Methoden zur Prüfung von Thermoelementen sowie der Rohmaterialien für diese haben kürzlich W. F. Roeser und H. T. Wensel[5]) besprochen und im Anschluß daran die vom National Bureau of Standards entwickelte und benutzte Arbeitsweise mitgeteilt.

[1]) Canad. Journ. Res. **10**, 252 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 1163 (1934). — [2]) Proc. Nova Scotian Inst. Sci. **18**, 213 (1932/33); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 284 (1934). — [3]) Natuurwetensch. Tijdschr. **16**, 267 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 1900 (1935). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 122 (1935). — [5]) Bureau Standards Journ. Research Paper **14**, 247 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 86 (1935).

Auf die Verwendbarkeit von Chromel und Alumel als Baustoff für Thermoelemente hat W. A. Gatward[1]) hingewiesen. Alumel besteht zu 95% aus Nickel und im Rest aus Mangan, Silicium und Aluminium, Chromel enthält 90% Nickel und 10% Chrom. Aus diesen beiden Legierungen hergestellte Thermoelemente zeichnen sich über einen weiten Temperaturbereich durch einen geradlinigen Anstieg der EMK aus, die verhältnismäßig groß ist.

Im Anschluß daran haben W. F. Roeser, A. I. Dahl und G. J. Gowens[2]) Eichtabellen für Chromel-Alumel-Thermoelemente, die von der Firma Hoskins Manufacturing Co. hergestellt worden sind, sowie für Chromel-Platin- und Alumel-Platin-Elemente für einen Temperaturbereich von -200 bis $+1400^0$ C mitgeteilt. Die Abweichungen der Thermoelemente betragen für 0 bis $350^0 \pm 3^0$ C, für 350 bis $1260^0 \pm 3/4\%$. H. Brückner.

Über weitere Fortschritte bei der Verwendung von Platin-Thermoelementen hat B. Brenner[3]) kürzlich ausführlich berichtet. Von grundlegender Bedeutung ist die Reinheit des verwendeten Platindrahtes. Dieser soll bei 1200^0 gegenüber dem Reinplatin des National Bureau of Standards (99,9999%) eine Thermokraft von weniger als 10 Mikrovolt aufweisen. Der Widerstandstemperaturkoeffizient des Platins von $0—100^0$ $\left(\frac{R_{100} - R_0}{R_{100}}\right)$ soll 0,00392 oder höher sein, der des Rhodiums 0,00434 oder höher. Bei der Herstellung des Drahtes wird das Platin in einem reinen Kalktiegel mit einer oxydierenden Knallgasflamme eingeschmolzen: der gezogene Draht muß vollkommen gleichmäßig und rund sein und darf in der Drahtstärke höchstens Abweichungen von $\pm 0{,}005$ *mm* aufweisen. Als zulässige Grenzen in den Abweichungen eines Platin-Platinrhodium-Thermoelements gegenüber dem Normalelement werden angegeben bei 0^0 C $+2^0$, bei 1200^0 C $+3$ Mikrovolt und nach 6stündigem Erhitzen auf 1500 °C und Abkühlen auf 1200^0 C $+5$ Mikrovolt. H. Brückner.

Elektroanalyse, Polarographie, Potentiometrie. Seit den letzten Berichten über Elektroanalyse[4]), Polarographie[5]) und Potentiometrie[6]) sind auf den genannten Arbeitsgebieten weitere Fortschritte erzielt worden, die im folgenden betrachtet werden sollen. In der Elektrolyse widmet man in den letzten Jahren den selteneren Elementen eine größere Aufmerksamkeit. In vielen Fällen sind noch keine brauchbaren elektroanalytischen Bestimmungsverfahren bekannt und die gewichtsanalytische Trennung von den häufigeren Elementen ist schwierig. Es verdienen daher alle Bemühungen Interesse, bei denen es sich um elektrolytisch erzeugte Niederschläge solcher Elemente oder ihrer Verbindungen handelt, auch

[1]) Metal Progr. **27**, 31 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 86 (1935). — [2]) Bureau Standards Journ. Research Paper **14**, 239 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 86 (1935). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 438 (1935). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **105**, 121 (1936). — [5]) Vergl. diese Ztschrft. **106**, 52 (1936); **107**, 129 (1936). — [6]) Vergl. diese Ztschrft. **106**, 45 (1936).

wenn dabei noch kein fertiges analytisches Arbeitsverfahren vorliegt. Deshalb ist hier in den letzten Jahren mehrfach über derartige Arbeiten berichtet worden: dieses Mal sind die Untersuchungen von J. A. Atanasiu und M. Babor[1]) zu erwähnen, die sich mit der elektrolytischen Abscheidung des Cers befaßt haben. Sie haben hierfür zunächst wasserfreie organische Lösungsmittel benutzt, in denen nur das Chlorid, das Nitrat und das Acetonylacetat des dreiwertigen Cers hinreichend löslich sind. Wenn man absoluten Äthylalkohol gebraucht, wird Cer vollständig als organo-metallischer Komplex mit einem Gehalt von etwa 66% Ce gefällt. Andere Lösungsmittel ergeben entweder Metall in geringer Menge (z. B. Isoamylalkohol) oder einen Niederschlag, der ungünstige Eigenschaften und einen niedrigeren oder wechselnden Cergehalt aufweist. Aus Lösungen in 96—97%igem Methyl- oder Äthylalkohol kann man durch wiederholtes Elektrolysieren fast alles Cer abscheiden, wenn man geeignete Reduktionsmittel (Hydroxylaminhydrochlorid und eine organische Verbindung wie Milchsäure oder Formaldehyd oder Buttersäure oder Isobuttersäure) zusetzt. Die Niederschläge enthalten außer Cermetall noch organische Verunreinigungen und Zink, weil man diese Fällungen nur an Zinkkathoden und in Gegenwart von Zinksalzen erhalten kann.

Das polarographische Arbeitsverfahren erfreut sich steigender Beliebtheit und wird deshalb nicht nur im Institut von J. Heyrovský, sondern auch an anderen Stellen weiter ausgebaut.

J. Heyrovský[2]) hatte seinerzeit gefunden, daß Mangansalze und Braunstein im Polarogramm einen Knick gaben, den er für ein sicheres Anzeichen des Elements 75, des Rheniums nahm. Nachdem dieses Element zugänglicher und damit besser bekannt geworden ist, hat sich Heyrovský[3]) selbst veranlaßt gesehen, seine früheren Angaben nachzuprüfen. Dabei hat sich gezeigt, daß Rhenium auch bei einem großen Überschuß von Mangan bei — 1,2 V abgeschieden wird. Wolfram oder Molybdän stört diesen Nachweis nicht, dagegen soll man Kobalt, Eisen, Nickel und Zink vorher aus essigsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff entfernen. Rhenium soll dann in Lösung bleiben. Heyrovský hat nun gefunden, daß der Sprung größer wird, wenn man den Zusatz an Natriumacetat und Eisessig steigert. Durch diesen Kunstgriff sind noch 10^{-6} Mol. Kaliumperrhenat oder in 0,1 *ccm* $2 \cdot 10^{-8}$ *g* nachzuweisen. Die Wellen der anderen störenden Metalle werden durch Natriumacetat und Eisessig nicht verstärkt. Diese Möglichkeit, durch geeignete Zusätze den polarographischen Nachweis zu verfeinern, bezw. überhaupt zu führen, kann u. U. allgemeinere Bedeutung erhalten.

Leider sind die Polarographen noch recht teuer. Deshalb hat man sich von verschiedener Seite bemüht, einfachere Geräte für bestimmte Reihenuntersuchungen auszubilden. In dem sogenannten Kalimeter von K. Abresch[4]) wird der Strom, der fließt, bevor sich die zu bestim-

[1]) Bulet. Chim. pura apl. Soc. rom. Stiinte **37**, 67, 115 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2983 (1935). — [2]) Nature **116**, 782 (1925). — [3]) Nature **135**, 870 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 2783 (1936).
[4]) Chem. Fabrik **8**, 380 (1935); vergl. auch diese Ztschrft. **102**, 390 (1935).

mende Ionenart abscheidet, durch einen Gegenstrom aus einem besonderen Spannungsteiler ausgeglichen. Infolgedessen entspricht der Ausschlag am Ablesegalvanometer der Zunahme des Diffusionsstromes, die durch die Abscheidung einer neuen Ionenart hervorgerufen wird. Damit wird der Ausschlag am Galvanometer proportional der gesuchten Konzentration. Man kann den Meßbereich des Galvanometers sofort auf den Prozentgehalt an zu bestimmenden Stoffen eichen, indem man passende Vergleichslösungen mißt und die sonstigen Arbeitsbedingungen an der Quecksilberkathode (Temperatur, Zähigkeit der Lösungen und Tropfgeschwindigkeit des Quecksilbers) gleich hält. Die dafür nötige Schaltung und eine Abbildung des Gerätes selbst findet man an der angegebenen Stelle. Die Ablesung der gesuchten Werte ist mit einer Genauigkeit von $\pm$ 1% möglich. Als Elektrolysengefäße dienen nicht mehr wie bei Heyrovský Erlenmeyerkolben, sondern Bechergläser, die sich für Reihenuntersuchungen besser verwenden lassen. Im Boden ist ein Platindraht für den Anschluß der Quecksilberanode an die polarisierende Stromquelle einzuschmelzen. Um nun nach diesem vereinfachten Verfahren Alkalibestimmungen durchzuführen, muß man dafür sorgen, daß die Abscheidungspotentiale der vorhandenen Ionenarten nicht zu dicht beieinander liegen. Weil dieses Ziel bei den Alkalien und Erdalkalien auch nicht durch Komplexbildung erreicht werden kann, müssen vor der Elektrolyse möglichst einfache Trennungen ausgeführt werden. K. Abresch[1]) hat deshalb versucht, störende Ionen wie Eisen, Aluminium, Calcium, Magnesium und Phosphat mit Tetramethylammoniumhydroxyd zu entfernen. Es hat sich herausgestellt, daß man die Summe der Alkalien nicht genau bestimmen kann, was im Widerspruch steht zu den Angaben von Vl. Majer[2]). Infolgedessen hat Abresch das Kalium sofort gefällt und im Filtrat das Natrium ermittelt. Zur Abtrennung des Kaliums benutzt er die Perchlorat- oder die Platinchloridmethode; er gibt genaue Arbeitsvorschriften an, nach denen man die Fällung in halbmikroanalytischem oder makroanalytischem Maßstab ausführen kann. Das Kaliumperchlorat wird anschließend sofort in Wasser gelöst, während man das Kaliumplatinchlorid erst mit Magnesiumband reduzieren muß, ehe man das Kaliumchlorid lösen kann. Aus den Filtraten, die auf ihren Natriumgehalt zu untersuchen sind, entfernt man die Überchlorsäure durch Abrauchen mit Schwefelsäure, bezw. das Platinchlorid als metallisches Platin. Man erhält so reine Lösungen von Natrium- oder Kaliumsalzen, die mit Tetramethylammoniumhydroxyd versetzt und mit dem oben erwähnten Gerät elektrolysiert werden. Man muß den Gehalt an Alkali auf 1—10 *mg* begrenzen, um das Verfahren schnell durchführen zu können. Die angegebenen Belegwerte zeigen beim Kalium nur geringe Abweichungen; die Natriumbestimmung wird ungenauer, wenn der Gehalt an Calcium, Magnesium und Eisen steigt. Auf diese Weise kann eine Bestimmung des Kaliumgehaltes in Aschen in 20 Minuten, eine Reihe von zwölf Bestimmungen in 1—1½ Stunden ausgeführt werden.

[1]) Angew. Chem. **48**, 683 (1935). — [2]) Diese Ztschrft. **92**, 401 (1933).

Nachdem sich die Quecksilbertropfelektrode bei elektroanalytischen Aufgaben bewährt hat, kann man daran denken, sie auch für andere Zwecke nutzbar zu machen. In der Potentiometrie sind mehrere Verfahren angegeben worden, die ähnlich arbeiten wie die bekannte Dead-Stop-Methode. Vl. Majer[1]) hat vorgeschlagen, für solche Zwecke auch die polarographische Arbeitsweise einzuführen. Bisher hat man Fälle untersucht, wo man nicht polarisierbare Elektroden in einen sogenannten Redoxpuffer eingetaucht hat, d. h. in eine Lösung mit zwei Oxydationsstufen, welche elektrolytisch ineinander übergeführt werden können. Dann wird durch die geringste von außen angelegte Spannung an der einen Elektrode die höhere Oxydationsstufe in die niedrigere übergeführt, reduziert, an der anderen umgekehrt aus der niederen die höhere Oxydationsstufe gebildet, oxydiert. Wird nun die eine Oxydationsstufe im Verlauf einer Titration entfernt, dann werden die Elektroden polarisierbar: die Stärke des durchgehenden Stromes ändert sich plötzlich und man kann diesen Punkt an einem Galvanometer feststellen. Das Verfahren ist nach dem Gesagten beschränkt auf Oxydations-Reduktions-Titrationen und in vielen Fällen nicht genügend genau. Majer hat nun aus theoretischen Überlegungen die nachstehenden Folgerungen gezogen, die sich auf die Anwendung der Quecksilbertropfelektrode beziehen: Damit man eine Titration mit dieser Indikatorelektrode „polarometrisch" verfolgen kann, darf der zugesetzte Stoff B der Maßlösung und das entstehende Reaktionsprodukt C noch nicht reduzierbar sein bei der Spannung, die genügt, um die zu bestimmende Ionenart A polarographisch anzuzeigen. Man könnte dann Polarogramme nach den verschiedenen Zusätzen aufnehmen und feststellen, nach welchem Zusatz die Stufe für den Stoff A verschwindet oder den Wert erreicht, der durch die Gleichgewichtskonzentration im Äquivalenzpunkt gegeben ist. Dann könnte man alle Arten von Titrationen so verfolgen, vorausgesetzt, daß man auf diese Weise die Abnahme (oder gegebenenfalls die Zunahme) einer bestimmten Ionen-Konzentration polarographisch messen kann. Dieses umständliche Verfahren, das J. Heyrovský[2]) bereits vor längerer Zeit angegeben hat, kann man nach dem Vorschlag von Vl. Majer wesentlich vereinfachen. Wählt man die polarisierende Spannung zwischen der tropfenden Quecksilberkathode und der Anode so, daß nur der Stoff A reduziert werden kann, so ist es möglich, die Stromstärke in Abhängigkeit von der zugesetzten Menge Maßlösung festzustellen und daraus abzulesen, wann der Endpunkt der Titration erreicht ist. Die Quecksilbertropfelektrode bietet noch einen Vorteil: Man kann mit der gleichen Elektrode mehrere Ionenarten nacheinander bestimmen. Man braucht nur die Elektrode nach der ersten Umsetzung, bei welcher der Stoff A_1 verschwunden ist, stärker zu polarisieren, so daß die Stromstärke erneut auf den Wert für den Stoff A_2 ansteigt. Dann kann man durch irgendeine Umsetzung die Menge des Stoffes A_2

[1]) Ztschrft. f. Elektrochem. **42**, 120 (1936). — [2]) Bull. soc. chim. de France [4] **41**, 1224 (1927); J. Heyrovský und S. Berezický, Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie **1**, 19 (1929).

ermitteln und so fortfahren mit anderen Bestandteilen der Lösung. Ob man für die zweite und die folgenden Umsetzungen noch das gleiche Reagens B gebrauchen kann, hängt davon ab, ob sich beispielsweise das Löslichkeitsprodukt der Niederschläge C_1, C_2 usw. oder die Festigkeit der gebildeten Komplexverbindungen C_1, C_2 usw. in günstiger Weise ändert, die mit der Reihenfolge der polarographischen Reduzierbarkeit der Ausgangsstoffe A_1, A_2 usw. übereinstimmt. Dadurch können Abweichungen von den bisher üblichen potentiometrischen Trennungsgängen eintreten. Die Genauigkeit des neuen Verfahrens hängt im wesentlichen davon ab, um wieviel sich die Stromstärke ändert, wenn eine Reaktion zu Ende geht. Das ist im allgemeinen bedingt durch die Zu- oder Abnahme des Diffusionsstromes beim Verschwinden einer Ionenart und durch die gleichzeitige Änderung des Volumens. Was nun den Namen für diese Arbeitsweise angeht, so schlägt Majer vor, sie als polarometrische Titration (zur Unterscheidung von der optischen Polarimetrie) zu bezeichnen und diese Benennung auch auf die eingangs erwähnte Dead-Stop-Methode und die Depolarometrie oder Galvanometrie nach J. Guzmán[1]) auszudehnen. Er begründet diesen Vorschlag eingehend. Weil bei allen diesen Verfahren die gemessene Stromstärke eine Änderung der Polarisation oder der Polarisierbarkeit anzeigt, kann man diese Zusammenfassung unter einen Oberbegriff wohl gut heißen.

In einer anschließenden Arbeit hat Vl. Majer[2]) gezeigt, wie man diese Arbeitsweise auf Fällungstitrationen anwenden kann. Die benutzte Schaltung ist denkbar einfach. Die von einem Spannungsteiler abgegriffene Teilspannung wird über ein Galvanometer (mit Lichtzeiger und einem veränderlichen Nebenwiderstand) an die beiden Elektroden gelegt, die sich in der zu titrierenden Lösung befinden. Die Lösung ist in einem verschlossenen Erlenmeyerkolben enthalten. Der Verschluß ist so eingerichtet, daß man Wasserstoff zu- und ableiten, die Bürettenspitze und die Tropfelektrode einführen kann, ohne daß Luft hinzutritt. Der Verfasser hat als Beispiel die Sulfatfällung mit Barium- und mit Blei-Ionen gewählt. Schon bei den ersten Versuchen traten die besonderen Kennzeichen derartig aufgenommener Kurven hervor. Einmal die zu erwartende Richtungsänderung, zum anderen die merkwürdige Tatsache, daß beim Beginn der Titrationen auf den Kurven Maxima auftreten. Diese letztere Erscheinung hängt damit zusammen, daß die gebildeten Niederschläge altern und ihre Löslichkeit verändern. So wird z. B. nach dem Zugeben von Bleinitrat zuerst noch ein höherer Gehalt an Blei-Ionen in der Lösung möglich sein, der erst durch das Altern des Bleisulfats auf den endgültigen Wert gemäß dem Löslichkeitsprodukt zurückgeht. Für jedes Fällungsverfahren müssen nun die günstigsten Arbeitsbedingungen gefunden werden, um einerseits diese Maxima zu unterdrücken (durch geeignete Zusätze, Alkohol bei der Sulfatfällung, Zugabe von bereits gealtertem Bleisulfat und ähnliche Maßregeln) und

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **99**, 284 (1934); **103**, 445 (1935). — [2]) Ztschrft. f. Elektrochem. **42**, 123 (1936).

andererseits Kurven mit möglichst scharfen Richtungsänderungen zu bekommen. Aus einfachen theoretischen Überlegungen leitet dann der Verfasser Formeln ab für die Größe des Stromes am Äquivalenzpunkt. Es zeigt sich, daß bei sehr schwer löslichen Verbindungen (Löslichkeitsprodukt $L < 10^{-10}$) die Stromstärke vom Äquivalenzpunkt ab sich nicht mehr wesentlich ändert, wenn sie in erster Linie von der Konzentration der ausgefällten Ionenart abhängt. Ist der entstehende Niederschlag nicht so schwer löslich, dann wird die Kurve weiterhin noch ziemlich gekrümmt sein. In einem solchen Fall ist es notwendig, nach einer der angegebenen Formeln den Zusatzstrom für den Äquivalenzpunkt zu berechnen und mit Hilfe dieses Wertes zeichnerisch den richtigen Äquivalenzpunkt zu finden. Man zeichnet die Asymptote, der sich die Kurve nähert, und zieht dazu eine Parallele mit einem Abstand, der maßstäblich diesem Zusatzstrom entspricht. Der Schnittpunkt ist der Äquivalenzpunkt, unter der Voraussetzung, daß man es nicht mit übersättigten Lösungen zu tun hat. Die wiedergegebenen Kurven bestätigen die Brauchbarkeit des Verfahrens.

Im Anschluß an diese potentiometrischen Arbeiten sei kurz hingewiesen auf eine Veröffentlichung von J. A. Atanasiu und A. J. Velculescu[1]). Im Anschluß an eine frühere Arbeit der gleichen Verfasser[2]) ist untersucht worden, inwieweit das bimetallische Elektrodenpaar Platin-Nickel für elektrometrische Titrationen brauchbar ist. In den meisten Fällen löst sich Nickel nicht und kann als unangreifbar betrachtet werden. Am Äquivalenzpunkt werden die Sprünge meistens größer als diejenigen, die man mit einer Platin- und einer Kalomelelektrode erhalten kann. Man ist infolgedessen in der Lage, verschiedene Umsetzungen, bei denen sich Niederschläge bilden, Oxydationen oder Reduktionen, Substitutionen und Diazotierungen eintreten, besser zu verfolgen als mit der Zusammenstellung Platin-Kalomelelektrode. H. Hölemann.

Die Möglichkeit einer Identifizierung organischer Substanzen durch den Mischschmelzpunkt haben G. Lock und G. Nottes[3]) erörtert. An verschiedenen Beispielen wird gezeigt, daß die Mischprobe zur Identifizierung ähnlich gebauter Substanzen, insbesondere von Polyhalogenderivaten mit nahe beieinander liegenden Schmelzpunkten nur dann eindeutig ist, wenn eine deutliche Depression auftritt, insbesondere bei extremen Mischungsverhältnissen, die gewichtsmäßig genau festgelegt werden müssen. Auch funktionelle Derivate derartiger Verbindungen haben oft ähnliche Schmelzpunkte und zeigen analoges Verhalten.

H. Brückner.

Eine Methode zur volumetrischen Bestimmung der Verdampfungsgeschwindigkeit haben L. A. Wetlaufer und J. B. Gregor[4]) angegeben. Sie beruht auf folgendem Prinzip: Ein Luftstrom von konstanter Geschwindigkeit wird mit Schwefelsäure getrocknet, seine Menge mittels

[1]) Bulet. Chim. pura apl. Soc. rom. Stiinte **37**, 165 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2980 (1935). — [2]) Diese Ztschrft. **85**, 120 (1931). — [3]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **68**, 1200 (1935). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 290 (1935).

eines Strömungsmessers nachgeprüft. Er wird durch ein Verdampfungsgefäß geleitet, das aus einem Rohr besteht, dessen Ende sich zu einem engeren graduierten, abgeschmolzenen Stück verengt. Das obere Ende ist ebenfalls etwas verjüngt und mit einem Paßstück für einen Gummistopfen versehen. Dieser weist zwei Bohrungen auf, durch die der Luftstrom eingeleitet und wieder abgeführt wird. Während der Verdampfung wird das Rohr horizontal eingespannt, so daß das Lösungsmittel eine große Oberfläche bietet. Zur Bestimmung der Verdampfungsgeschwindigkeit wird das Rohr zeitweise um 90^0 gekippt und das Restvolumen der Flüssigkeit im graduierten Rohrteil abgelesen. Damit fallen sämtliche bei sonstigen Methoden erforderlichen Wägungen fort. Für Serienuntersuchungen können mehrere derartige Verdampfungsgefäße nebeneinander angeordnet werden. H. Brückner.

Die Gültigkeit der Abreißmethode zur Bestimmung von Oberflächenspannungen nach der Methode von J. E. Verschaffelt[1]) hat W. Dekeyser[2]) erörtert. Wenn δ die Dichte und a die Capillaritätskonstante, g die Schwerkraftkonstante, r den Radius der verwendeten Scheibe und f und φ Funktionen der Größenordnung zwischen 0,5 und 10, bezw. zwischen 0,1 und 1 bedeuten, ist die zum Abreißen der Scheibe von der Flüssigkeitsoberfläche erforderliche Kraft gegeben durch die Gleichungen

$$F = \pi \cdot r^2 \cdot a \cdot \delta \cdot g\sqrt{2} \cdot f(a/r) \text{ und}$$
$$F = \pi \cdot r \cdot a^2 \cdot \delta \cdot g \cdot \varphi(r/a).$$

Ferner wurden Untersuchungen durchgeführt, um den geringsten Gefäßdurchmesser D_M zu bestimmen, für den diese Gleichungen noch anwendbar sind; dabei wurden Durchmesser von 10,2 bis herab zu 1,8 *cm* geprüft. Die verwendbaren Werte von D_M sind abhängig von δ und a, im allgemeinen gilt $D_M = 5a + 2\delta$. H. Brückner.

Das Wesen und die Bedeutung des Stimulus bei der Niederschlagsbildung hat N. P. Smirnov[3]) besprochen. Bei der Anwendung von Fällungsmethoden zur Durchführung von Bestimmungen oder Trennungen wird auf den Gebrauch einer neuen Größe, des „Stimulus der Niederschlagsbildung" aufmerksam gemacht, die vom Löslichkeitsprodukt abgeleitet durch die nachfolgende Gleichung wiedergegeben werden kann:

$$\varphi_{ApBq} = |A|^p |B|^q V_{ApBq} = \frac{|A|^p |B|^q}{L_{ApBq}}.$$

Darin bedeuten $|A|$ und $|B|$ die Ionenkonzentration, φ, L (mit Index) den Stimulus, das Löslichkeitsprodukt und $V = \frac{1}{L}$. φ ist eine veränderliche Größe, die die Intensität des Strebens zur Niederschlagsbildung darstellt und einen dynamischen Charakter aufweist. Bei $\varphi > 1$ scheidet sich der Niederschlag aus, bei $\varphi < 1$ löst er sich auf. $\varphi = 1$ bedeutet den Beginn und das Ende der Niederschlagsbildung.

[1]) Bull. Acad. Roy. Belg. [5] **14**, 530, 663 (1928); durch Chem. Zentrbl. **100**, I, 855, 1427 (1929). — [2]) Wis- en natuurkund. Tijdschr. **7**, 107 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 3640 (1935). — [3]) Compt. rend. acad. sci. de l'URSS **2**, 553 (1935).

Unter Zugrundlegung von $\varphi = 1$ gilt für die vollkommene Fällung folgende Gleichung:

$$\left(\frac{n}{100}\right)^p \left(\frac{nq + 100pi - 100q}{100p}\right)^q \varphi_{\underline{ApBq}} = 1 \quad \text{bei } i \geqslant \frac{q}{p}$$

oder auch, da $i^q \varphi_{ApBq} = \varphi_{ApBq}$

$$\left(\frac{n}{100}\right)^p \left(\frac{nq + 100pi - 100q}{100pi}\right)^q \varphi_{ApBq} = 1 \quad \text{bei } i \geqslant \frac{q}{p}$$

In dieser Gleichung bedeuten $|A|$ und $|B|$ die vorhandenen Ionenkonzentrationen, $|\underline{B}| = |A|$, $i = \frac{|B|}{|A|}$, n das in Lösung verbleibende $|A|$ in % zum Moment $\varphi = 1$, φ_{ApBq} den Stimulus bei $|B|$, $\varphi_{\underline{ApBq}}$ den Stimulus bei $|\underline{B}|$.

Weitere auf diesen Grundlagen abgeleitete Formeln für Systeme mit mehreren Ionen finden sich in der Originalarbeit. H. Brückner.

Die zweite Dissoziationskonstante der Kohlensäure hat O. Weider[1]) zu $2{,}29 \cdot 10^{-11}$, bezw. $4{,}01 \cdot 10^{-11}$, bei 0^0, bezw. 18^0, ermittelt. Dieser Wert deckt sich sehr gut mit früheren Bestimmungen anderer Autoren. Die Versuchsdurchführung erfolgte durch Extrapolierung der in den gemessenen Lösungen gefundenen Konzentrations-Dissoziationskonstanten zuerst zu Werten in reinen Natriumchloridlösungen mit der gleichen Natrium-Ionen-Konzentration und darauf zu Werten in reinem Wasser.
H. Brückner.

Über einen „Mikrohärteprüfer" für Mineralien haben H. C. Hodge und J. H. Mc Kay[2]) berichtet. Das Mineral wurde mit einer Diamantspitze angeritzt und die Breite des erzeugten Striches mikroskopisch ausgemessen. Nach dieser Methode wurden sämtliche Mineralien der Mohsschen Härteskala untersucht: dabei wurden folgende Werte festgestellt: Bei Talk beträgt die Härte auf der Spaltfläche 1 und senkrecht dazu die Mikrohärte 20—21.5°, bei Selenit schwankt die letztere zwischen 10 und 56.6, bei Calcit zwischen 126 und 135. Fluorit besitzt eine Mikrohärte von 143, Apatit eine solche von 408—517; bei Orthoklas beträgt der Wert 917, bei Quarz 2700, bei Topas 3420 und bei Korund (Saphir) 4980—5270. H. Brückner.

Über ein neues Verfahren zur Extraktion von Gasen aus Metallen haben kürzlich L. Moreau, G. Chaudron und A. Portevin[3]) berichtet. Das Probestück, dessen Dicke an keiner Stelle 1 *mm* überschreiten soll, wird in ein Vakuumrohr eingeschmolzen; dann wird eine Spannung von 150000 Volt angelegt, wobei die Probe als Kathode dient. Infolge des dabei entstehenden starken elektrischen Feldes und der Ionisierung der Metalloberfläche findet eine Diffusion und Abspaltung der im Metall eingeschlossenen Gase statt. Die Reaktion erfolgt bis zu einer Strom-

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **68**, 1423 (1935). [2]) Americ. Mineralogists **19**, 161 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 806 (1934). [3]) Compt. rend. **201**, 212 (1935).

stärke von 5 Milliampère ohne merkliche Erwärmung. Bei dickeren Metallproben muß die Extraktion in Abständen von je 24 Stunden mehrfach wiederholt werden. Die Genauigkeit der nach dieser Methode erhaltenen Ergebnisse soll sehr gut sein. H. Brückner.

Die Reaktion zwischen Titan und Mangan einerseits, Wasserstoffsuperoxyd andererseits in alkalischem Medium haben L. E. Porter und G. N. Cade jun.[1]) näher untersucht. Die Unmöglichkeit einer Trennung der beiden Elemente durch Fällung des Mangans mittels Wasserstoffsuperoxyds und Natronlauge beruht auf der Einschließung und Mitfällung von Titanperoxyd durch das hydratisierte Mangandioxyd, wobei jedoch keine definierte Verbindung entsteht. Die Menge an Titan im Niederschlag nimmt beim Stehenlassen der Fällung zu, mit steigender Konzentration an Wasserstoffsuperoxyd verringert sie sich.

H. Brückner.

Über eine kompendiöse Versuchsanordnung zum elektroskopischen Nachweis von gelbem Phosphor neben Tetraphosphortrisulfid haben W. D. Treadwell und Ch. Beeli[2]) berichtet. Bei diesem Verfahren wird der Phosphor zunächst mit reinem Stickstoff verdampft und anschließend in einem Ionisationsgefäß mit Luftsauerstoff verbrannt. Der Phosphor wird zunächst in Schwefelkohlenstoff gelöst, die Lösung durch ein Bündel feiner Glasstäbe, die als Docht wirken, capillar hochgesaugt und in dem eigentlichen Verdampfungsgefäß verdampft. Wenn man an Stelle des Schwefelkohlenstoffs Acetylentetrabromid als Lösungsmittel anwendet, wird die Empfindlichkeit des Verfahrens wesentlich eingeschränkt. Die Verdampfungsgeschwindigkeit von Tetraphosphortrisulfid ist infolge des höheren Siedepunktes wesentlich niedriger als die von reinem Phosphor, so daß beide nebeneinander festgestellt werden können. Bei derartigen Mischungen erhält man jedoch einen flachen Verlauf der Zeitspannungskurve, da wahrscheinlich die langsame Verbrennung der Phosphordämpfe unter gleichzeitiger Bildung von Ozon die Oxydation der Tetraphosphortrisulfiddämpfe aktiviert. Einzelheiten über die Versuchsmethodik müssen in der Originalarbeit nachgelesen werden.

H. Brückner.

Die Haltbarkeit von Natriumhypobromitlösungen hat J. Palmén[3]) in Abhängigkeit von den Konzentrationsverhältnissen und der Temperatur untersucht. Zur Anwendung gelangten 0,5n-, n- und 2n-Natriumhypobromitlösungen, die einen Alkaliüberschuß von 0, 50, 75 und 100% enthielten und einer Temperatur von a) 17—18°, b) 30—35°, c) 60—65°, d) 90—95° ausgesetzt wurden. Die Zersetzung erfolgt vornehmlich nach der Reaktionsgleichung

$$3\,NaOBr = NaBrO_3 + 2\,NaBr,$$

wobei ein Alkaliüberschuß von mehr als 50% die Zersetzungsgeschwindigkeit nur noch unwesentlich beeinflußt. Im einzelnen wurden folgende Halbwertszeiten der Haltbarkeit ermittelt:

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **57**, 1604 (1935). — [2]) Helv. Chimica Acta **18**, 1052 (1935). — [3]) Finska Kemist-samfund. Medd. **42**, 46 (1933); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 1064 (1935).

Konzentration an Hypobromit n	Halbwertszeit bei einer Temperatur von 17—18° Tage	30—35° Stdn.	60—65° Stdn.	90—95° Stdn.
0,5	53	100	6	0,6
1	23	84	5,5	0,5
2	10	20	0,8	0,4

H. Brückner.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

Von

R. Fresenius. O. Frhr. v. Lupin.

Literatur. H. Biltz, Die neuere Harnsäurechemie. Tatsachen und Erklärungen. 164 Seiten. Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig 1936. Preis brosch. RM 5.80.

Vor kurzem hat Heinrich Biltz[1]) unter demselben Titel eine umfangreiche Abhandlung veröffentlicht, die jetzt unverändert in Buchform erscheint. Es war ein glücklicher Gedanke des Verfassers, seine im Laufe von bald drei Jahrzehnten erschienenen experimentellen Untersuchungen auf dem Gebiet der Harnsäurechemie theoretisch zusammenzufassen. Es ist für jeden Chemiker reizvoll, den Ausführungen des erfahrenen Forschers zu folgen, besonders aber für den Organiker, auch wenn er nicht gerade auf demselben Gebiet arbeitet. Das Buch ist nicht etwa ein Lehrbuch der Harnsäurechemie, will es auch nicht sein, es setzt daher eine gewisse Kenntnis des Gebiets voraus.

R. Fresenius.

1. Elementaranalyse.

Elementaranalyse. Y. V. Narayanayya und V. Subrahmanyan[2]) beschreiben eine einfache Methode zur Bestimmung des Stickstoffs. Diese Modifikation der Kjeldahlbestimmung wird wie folgt ausgeführt: 10 *g* Substanz (z. B. Boden) werden in einem Rundkolben von 1 *l* Inhalt mit etwa 5 *g* Kaliumdichromat, 2 *g* Quecksilberoxyd und 15 *ccm* Wasser versetzt. Unter Schütteln gibt man 30 *ccm* konz. Schwefelsäure zu. Nachdem man den Kolben mit einem Kühler versehen hat, erhitzt man 30 min lang zum Sieden, gibt 5—7 *g* Zinkstaub zu, verdünnt auf 200 *ccm* und kocht weitere 10 min. Nach dem Abkühlen wird alkalisch gemacht und das Ammoniak in der üblichen Weise abdestilliert.

Das beste Verhältnis von Säure zu Wasser ist 2:1. Bei zu starkem Säuregehalt wird ein Teil des Stickstoffs nicht verändert, bei zu starker Verdünnung dauert die Oxydation zu lang.

Die ganze Bestimmung kann in 2 Stunden ausgeführt werden; die erhaltenen Werte stimmen sehr gut mit den berechneten überein.

[1]) Journ. f. prakt. Chem. N. F. **145**, 66 [(1936). — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. **54**, 106 T (1935).

J. M. Shewan[1]) berichtet über eine Chromsäuremodifikation der Kjeldahlmethode zur Bestimmung von Stickstoff in organischen Verbindungen. In der Literatur zeigen die Stickstoffwerte, die nach Kjeldahl, aber unter Verwendung von Kaliumdichromat als Mittel zum Aufschließen der organischen Substanz erhalten worden sind, keine Einheitlichkeit. Daher hat der Verfasser einige Versuche in dieser Richtung durchgeführt:

1. *Ammoniumsulfat.* Bekannte Mengen von Ammoniumsulfat wurden in einem 300 *ccm*-Kjeldahlkolben mit steigenden Mengen (0—20 *g*) Kaliumdichromat und je 25 *ccm* konz. Schwefelsäure (4:1) versetzt; nun wurde 50—60 min lang erhitzt, alkalisch gemacht und das Ammoniak abdestilliert. Die gefundene Menge Stickstoff fiel mit steigender Dichromatmenge von 99,38% auf 85,13%.

Je länger man bei gleichbleibender Dichromatmenge erhitzt, desto größer sind die Stickstoffverluste. Je geringer die Konzentration der Säure ist, um so höher ist der Stickstoffwert.

Wasser: Säure = 1:4 . . . 90,82% N.
Wasser: Säure = 20:4 . . . 97,31% N.

2. *Organische Stickstoffverbindungen.* Je größer der Überschuß an Dichromat gegenüber der theoretisch notwendigen Menge ist, um so niedriger sind die gefundenen Stickstoffwerte. Stellt man eine Kurve dar, so zeigt sich, daß sie von etwa 5 *g* Kaliumdichromat ab parallel zur X-Achse verläuft, d. h. der größte Stickstoffverlust ist dann bereits erreicht.

3. *Einfluß von Chloriden.* In allen Fällen zeigte es sich, daß bei Anwesenheit von Chlor, ganz gleichgültig, ob man es im Molekül oder als Bestandteil einer salzartigen Verbindung oder aber als Natriumchlorid zugibt, viel weniger Stickstoff gefunden wurde, als bei Abwesenheit von Chlor:

Acetanilid	98% N
p-Chloracetanilid	89,35% N
Acetanilid + NaCl	89,19% N
α-Naphthylaminhydrochlorid . . .	93,35% N
α-Naphthylamin	84,47% N.

Zusammenfassung. Alle Verbindungen, die zu niedrige Stickstoffwerte geben, sind dadurch gekennzeichnet, daß zwei andere stickstoffhaltige Gruppen an einem Zentralkohlenstoff hängen, z. B. Ureide, Harnsäure, Kaffein und Kreatin.

Alle anderen Verbindungen können in zwei Klassen eingeteilt werden: Die erste Klasse enthält Substanzen, wie Oxamid, Urethan und Benzolderivate, die zweite Verbindungen der Pyridin- und Chinolinreihe einschließlich der Alkaloide usw. Die Verbindungen der ersten Gruppe scheinen unter den Reaktionsbedingungen leichter zu hydrolysieren und der Verlust an Stickstoff ist vielleicht auf die Einwirkung des Dichromats auf das gebildete Ammoniumsulfat zurückzuführen.

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. **54**, 172 T (1935).

Bei der zweiten Gruppe ist es möglich, daß der Stickstoff weniger schnell in Ammoniumsulfat übergeführt wird. Theoretische Werte werden hier leichter erreicht.

Die Versuche haben gezeigt, daß die Menge des gefundenen Stickstoffs abhängig ist von der Konstitution der organischen Verbindungen. Bei der Anwendung dieser Methode auf die Analyse von Böden und biologisches Material zeigen sich große Differenzen gegenüber der üblichen Methode von Kjeldahl.

Im Rahmen von Untersuchungen über die Kjeldahlmethode berichten R. A. Osborn und A. Krasnitz[1]) über weitere vergleichende Versuche mit Selen, Quecksilberoxyd- und Kupferkatalysatoren[2]). Zur Bestimmung der katalytischen Wirkung von Selen, Quecksilberoxyd, Selen + Quecksilberoxyd und Selen + Kupfersulfat wurden in Nahrungsmitteln und anderen tierischen und pflanzlichen Produkten Stickstoffbestimmungen nach Kjeldahl durchgeführt. Mit Selen + Quecksilberoxyd wurden die gleichen Ergebnisse erzielt wie mit Quecksilberoxyd allein, jedoch wurde ein Zeitgewinn von 25% erreicht. Selen allein oder auch in Verbindung mit Kupfersulfat war nicht so wirksam. Bei einer Verlängerung der Dauer des Abrauchens vermehrt sich die Gefahr eines Verlustes an Stickstoff in folgender Reihenfolge: Quecksilberoxyd — Selen — Quecksilberoxyd + Selen. Durch eine größere Menge Schwefelsäure kann die Gefahr vermindert werden.

W. H. Kitto[3]) berichtet über eine Schnellmethode zur Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl-Neßler. Als geeignetes Mittel zum Aufschluß der organischen Substanz wurde die Mischung von H. M. Chiles[4]) für colorimetrische Bestimmung gefunden (70 *ccm* konz. Schwefelsäure, 50 *ccm* Wasser, 20 *ccm* 20%ige Perchlorsäure, 15 *g* Natriumsulfat sicc., 1 *g* Kupfersulfat). Die Zugabe von 1,15 *g* Natriumselenat zu je 100 *ccm* dieser Mischung beschleunigt den Vorgang merklich. Die Stickstoffbestimmung geschieht mit Hilfe eines Helligekomparators und mit Neßlerreagens. Der Helligekomparator wird mit Lösungen von bekanntem Ammoniuumgehalt geeicht und das Ergebnis in Kurvenform festgehalten.

Arbeitsmethode: Ungefähr 0,5 *g* feste Substanz oder 2 *ccm* einer flüssigen Probe, z. B. Milch, werden zusammen mit zwei Glasperlen und 12,5 *ccm* Aufschlußreagens, dem Natriumselenat zugefügt ist, in einen 100 *ccm* Kjeldahlkolben gebracht und langsam erhitzt. Ist t die Zeit bis zum Klarwerden, dann ist die gesamte Erhitzungsdauer $t \times 1{,}75$. Hierauf kühlt man ab, spült in einen 250 *ccm*-Meßkolben und füllt zur Marke auf. Zu 10 *ccm* dieser Flüssigkeit gibt man Phenolphthalein und titriert mit n-Natronlauge bis zum Umschlag: s *ccm*. Hierauf pipettiert man erneut 40 *ccm* derselben Flüssigkeit in einen 100 *ccm*-Meßkolben, gibt

[1]) Journ. Ass. Off. Agr. Chem. **17**, 339 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 2417 (1935). — [2]) Journ. Ass. Off. Agr. Chem. **16**, 167 (1933); vergl. diese Ztschrft. **104**, 150 (1936). — [3]) Analyst **59**, 733 (1934). — [4]) Journ. Americ. Chem. Soc. **50**, 217 (1928).

(4 s — 1) *ccm* n-Natronlauge hinzu, hält also noch schwach sauer, und füllt auf. 20 *ccm* dieser Lösung versetzt man mit 4 *ccm* Neßlerreagens und verdünnt auf 100 *ccm*. Ist die Färbung mäßig, so nimmt man 10, bezw. 30 *ccm*, versetzt mit 2, bezw. 4 *ccm* Neßlerreagens und füllt ebenfalls auf 100 *ccm* auf. Ist bei 20 *ccm* die Färbung zu tief, so wiederholt man den Versuch mit zwei geringeren Mengen, im umgekehrten Fall nimmt man mehr. Das Verfahren ist sehr schnell, einfach durchzuführen und gibt gute Resultate.

Ch. F. Poe und Margarete E. Nalder[1]) berichten über Versuche, die Zeit der Reduktion bei der Stickstoffbestimmung in organischen Verbindungen durch Zugabe von Katalysatoren herabzusetzen. Das angewendete Verfahren war die Gunningmodifikation der ursprünglichen Kjeldahlmethode.

Für jeden Versuch wurden angewendet: 0,25 *g* der organischen Substanz, 10 *g* Natriumsulfat (frei von Stickstoff) und 20 *ccm* konz. Schwefelsäure. Als Katalysatoren wurden zugegeben: 1. 0,5 *g* HgO; 2. 1 *g* $CuSO_4 . 5 H_2O$; 3. 0,3 *g* HgO, 0,5 *g* $CuSO_4 . 5 H_2O$ und 0,1 *g* Selen; 4. wie bei 3. und 1 *ccm* Perhydrol. Der 5. Versuch wurde ohne Katalysator durchgeführt.

Ergebnis. In jedem Falle werden die Proben mit Katalysator schneller klar als ohne diesen. Die Kombination Kupfer, Selen und Quecksilber setzt die Zeit am meisten herab. In manchen Fällen tritt eine weitere Verbesserung ein, wenn man noch Perhydrol zusetzt.

In einer Tabelle sind die Ergebnisse dieser Versuche zusammengestellt. Bei Anwendung der Katalysatoren treten keine Stickstoffverluste ein.

Bei seinen Arbeiten über die Bestimmung von Chlor, Brom, Jod und Stickstoff neben Kohlenstoff in organischen Substanzen auf nassem Weg nimmt B. Lustig[2]) Stellung zur Frage der analytischen Verwendbarkeit der Kohlenstoffbestimmung auf nassem Weg bei organischen Verbindungen und weist nach, daß man den Stickstoff- und den Halogengehalt sehr wohl quantitativ bestimmen kann. Zur Ermittlung des Stickstoffs wurde die Methode von Dewarda angewendet, nach welcher man den nebeneinander vorhandenen Nitrat- und Ammoniakstickstoff zusammen als Ammoniak bestimmen kann. Die Verbrennung der organischen Substanz wurde mit einer 1%igen schwefelsauren Kaliumpermanganatlösung in Gegenwart von Platin ausgeführt. Die Verbrennungen ergaben, daß man Nitro-, Amino-, Ring-Stickstoff, den Stickstoff der Eiweißstoffe und Alkaloide nach dieser Methode quantitativ bestimmen kann, nicht dagegen den Stickstoff der Azo- und Diazoverbindungen. Die Fehlergrenze beträgt 1—3% Zur quantitativen Ermittlung des Halogengehaltes ist bei chlor- und bromhaltigen Produkten ein Silbernitratzusatz zur Verbrennungsflüssigkeit erforderlich, bei jodhaltigen dagegen nicht. Die Verbrennung

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 7, 189 (1935). — [2]) Biochem. Ztschrft. **185**, 349 (1927).

wurde mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung ausgeführt; die Bestimmung der Halogene geschah titrimetrisch nach Denigès.

K. Lesničenko[1]) berichtet über die Bestimmung von Mononitrotoluol. In Übereinstimmung mit C. G. Storm[2]) geben die Stickstoffbestimmungen im Nitrometer dann zu niedrige Werte, wenn Mononitroderivate des Benzols und Toluols anwesend sind, während bei Di- und Trinitroderivaten diese Differenzen nicht auftreten. Die Monoderivate gehen in Dinitroverbindungen über und der zu wenig gefundene Stickstoff entspricht quantitativ der zur Nitrierung der Monoderivate benötigten Menge NO_3'. Aus diesem Verhalten läßt sich nun eine Methode zur indirekten Bestimmung des Mononitrotoluols allein und im Gemisch mit den Di- und Trinitroderivaten aufbauen.

1 *g* Mononitrotoluol benötigt zur Überführung in Dinitrotoluol 0,10220 *g* Stickstoff, 1 *g* Mononitrobenzol zur Überführung in Dinitrobenzol 0,11384 *g* Stickstoff.

1 *ccm* NO (0^0 und 760 *mm*) = 0,00062536 *g* N_2.

Bei den Versuchen wurde zur Nitrierung verwendet: Nitroglycerin, Nitroglykol und Kaliumnitrat. Zum Abwägen wurde die Pipette von Lunge-Reye verwendet und ihr Inhalt direkt in das Nitrometer übergeführt. Es ist wegen etwaiger Stickstoffverluste unvorteilhaft, das Kaliumnitrat in konz. Schwefelsäure zu lösen. Besser ist es, eine Lösung im warmen Wasser direkt in das Nitrometer zu füllen.

Um das Arbeiten zu erleichtern, wird ein Nitriergemisch angegeben (35% Schwefelsäure, 15,3% Salpetersäure, 49,7% Wasser mit einem Stickstoffgehalt von 3,4%). Dieses Gemisch wird bei der Bestimmung ebenfalls in die Pipette von Lunge-Reye eingewogen. Nach dem Einsaugen in die Bürette wird mit 5 *ccm* konz. Schwefelsäure nachgewaschen und schließlich die zu nitrierende Substanz in die Bürette gebracht. Die ganze Bestimmung dauert 1 Stunde. Das Nitriergemisch hält sich lange und verändert seinen Stickstoffgehalt kaum. Die Empfindlichkeit bei Mononitrotoluol ist ± 1 *mg*. Zur Vervollständigung der Reaktion ist ein kleiner Überschuß an Salpetersäure notwendig. Am bequemsten arbeitet man mit einem Überschuß von NO_3', der 30—60 *ccm* Stickoxyd äquivalent ist.

Zur genaueren Bestimmung ist es zweckmäßig, das Toluol in einer bekannten Menge Mononitrotoluol im Trichter des Nitrometers zu lösen und mit einer ebenfalls bekannten Menge dieses Lösungsmittels nachzuwaschen, um dann das Nitriergemisch hinzuzufügen.

1 *g* Toluol benötigt zur Bildung des Dinitrotoluols 0,3043 *g* N_2.

Infolge leicht eintretender Verluste beim Einwägen stimmen Parallelbestimmungen nicht gut überein.

Mischungen von Mononitroderivat mit Di- und Trinitroderivaten ergaben sehr gute Werte bezüglich des zu bestimmenden Mononitrotoluols. Eine große Anzahl von Versuchen, die in Tabellen zusammengefaßt sind, belegt diese Behauptung. **O. Frhr. v. Lupin.**

[1]) Chim. et Ind. **29**, Sonder-Nr. 4bis, 945 (1933). — [2]) Bull. Bureau of Mines **96**, 41 (1916).

IV. Spezielle analytische Methoden.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche.

Von

O. Wehrmann. O. Frhr. v. Lupin. H. Brückner.

Bodenkunde. Bestimmung der Kali- und Phosphorsäurebedürftigkeit des Bodens. G. Vilsmeier und H. Poschenrieder[1]) berichten über die Durchführung der Aspergillus-Methode zur Prüfung der Böden auf P_2O_5-Bedürftigkeit unter Benutzung ihrer neueren Erfahrungen.

Für die Bodenprobenahme gelten die üblichen Gesichtspunkte wie bei anderen Untersuchungen. Die Siebung der Böden erfolgt durch ein 2 *mm*-Sieb. In jedem Fall ist die Bodenart durch Fingerprobe und der $CaCO_3$-Gehalt auf gasvolumetrischem Weg festzustellen, denn das im Boden vorhandene Calciumcarbonat muß mit Citronensäure vor der Impfung neutralisiert werden, wenn der Boden über 1% Kalk enthält. Für die Untersuchung gelangen je zwei Kontrollen zum Ansatz mit je zwei verschiedenen Bodenmengen, 2,5 *g* und 7,5 *g*. Als Kulturgefäße haben sich bewährt 75 *ccm*-Erlenmeyerkolben oder, noch besser, Spezialschälchen mit seitlichen Luftschlitzen und Deckel. Die Nährlösung, von der je 30 *ccm* in den Kulturgefäßen dem Boden hinzugefügt werden, hat für die Prüfung auf P_2O_5-Bedürftigkeit folgende Zusammensetzung:

10% Rohrzucker, 1% Citronensäure, 0,60% $(NH_4)_2SO_4$, 0,10% Pepton, 0,02% K_2SO_4, 0,30% $MgSO_4$, 0,00015% Cu (als $CuSO_4$), 0,00010% Zn (als $ZnSO_4$), 0,00010% Fe (als $FeSO_4$).

Die Impfung der angesetzten Bodenproben, die nur mit einem als geeignet befundenen Stamm von Aspergillus niger erfolgen darf, wird mit einer Platinöse oder mit einigen Tropfen einer Konidienaufschwämmung durchgeführt. Die Kulturdauer beträgt 5 Tage bei 35° im Thermostaten. Wenn in einigen Kulturen während dieser Zeit Autolyse eintreten sollte, ist eine Wiederholung erforderlich. Die Ernte des Mycels wird in der Weise durchgeführt, daß die Pilzdecke mit Hilfe einer Pinzette abgehoben, mit Leitungswasser abgespült und mit der Hand schwach ausgedrückt wird. Getrocknet wird in Schälchen etwa 12 Stunden bei 50—60°, 1—2 Stunden bei 80—90° und 2—3 Stunden bei 105°. Die Kontrollen aus gleichen Bodenmengen werden vor der Trocknung vereinigt und zusammen gewogen. Eine Genauigkeit bis zu 0,01 *g* ist ausreichend. Die Grenzzahlen für die Auswertung bei 2,5 und 7,5 *g* angewandter Bodenmenge sind folgende:

Mycelgewicht in *g* für 2 Kontrollen bei 2,5 *g* Boden	7,5 *g* Boden	Bedürftigkeit für P_2O_5
0,16 — 0,40	0,24 — 0,60	unbedingt bedürftig
0,40 — 0,54	0,60 — 0,86	bedingt bedürftig
0,54 — 0,80	0,86 — 1,34	nicht bedürftig
über 0,80	über 1,34	sehr gut mit P_2O_5 versorgt

[1]) Die Phosphorsäure **3**, 366 (1933).

Die Ergebnisse, die bei den verschiedenen Bodenmengen erzielt werden, sind zur Auswertung getrennt zu bewerten zur Bildung des endgültigen Urteils. Im übrigen muß die Auswertung nicht nach den starren Zahlen, sondern sinngemäß vorgenommen werden. Für kalkhaltige Böden gelten die Grenzzahlen nicht, da Calcium an sich höhere Mycelgewichte verursacht. Als Anhaltspunkt für die Bewertung von Kalkböden kann ein Abzug vom Mycelgewicht je nach der Größe der Pilzdecken von 0,1—0,5 *g* angegeben werden.

Zur Durchführung der Methode eignet sich derselbe Aspergillusstamm, der zur K_2O-Prüfung Verwendung findet. Die Weiterzüchtung erfolgt auf Nähragar, der von J. Trischler[1]) zusammengestellt worden ist und der wie folgt bereitet wird:

50 *g* Saccharose, 2 *g* Ammonnitrat, 1 *g* Ammonsulfat, 1 *g* Pepton, 0,4 *g* primäres Ammonphosphat, 0,4 *g* Kaliumcarbonat, 0,28 *g* Magnesiumcarbonat, 0,28 *g* Weinsäure, 0,28 *g* Citronensäure und 3 *ccm* einer Mischlösung (die Mischlösung ist zusammengesetzt aus: 2,0476 *g* $MgSO_4 . 7\,H_2O$, 1,9641 *g* $CuSO_4 . 5\,H_2O$, 1,5470 *g* $ZnSO_4 . 7\,H_2O$, 1,6596 *g* $FeSO_4 . 7\,H_2O$ in 1 *l* Wasser) werden auf 1000 *ccm* mit destilliertem Wasser aufgefüllt, 40 *g* Agar hinzugefügt und aufgekocht. Mengen zu je 100 *ccm* werden in Reagensgläser abgefüllt und etwa 20 Minuten bei einer Atmosphäre im Autoklaven sterilisiert. Nach Erkalten erfolgt die Impfung mit dem Original Stamm von Aspergillus niger. Die Impfkulturen werden auf einer P_2O_5-armen Vollnahrung gezüchtet, die sich wie folgt zusammensetzt:

10% Rohrzucker, 1% Citronensäure, 0,6% Ammoniumsulfat, 0,1% Pepton, 0,02% K_2O als K_2SO_4, 0, 02% P_2O_5 als primäres Ammoniumphosphat und 3 *ccm* der früher angegebenen Mischlösung auf 1 *l* Wasser. Von dieser Lösung werden je 30 *ccm* in 75 *ccm*-Erlenmeyerkolben übergeführt, nach Sterilisation in üblicher Weise mit nicht zu alten Agarkulturen beimpft und bei 35° zur Weiterzüchtung aufbewahrt. Nach wenigen Tagen bildet sich ein schwaches Mycel mit dem schwarzen Sporenrasen, der zur Herstellung der Konidienaufschwemmung dient.

Zur weiteren Klärung der Frage nach der praktischen Verwendbarkeit der Aspergillus-Methode untersucht G. Vilsmeier[2]) die Frage der Konstanz der K_2O- und P_2O_5-Aufnahme durch Aspergillus niger. Es ergibt sich folgendes: Eine absolute Konstanz in der Nährstoffaufnahme ist auch bei exakter Gleichhaltung der Versuchsbedingungen nicht immer zu beobachten, obgleich in zahlreichen Fällen Ergebnisse erzielt werden konnten, die ein konstantes Verhalten des Pilzes in bezug auf die Nährstoffaufnahme wahrscheinlich machten. Bei Übertragung der zuerst in reinen Nährlösungen angestellten Versuche auf Böden konnten Beeinflussungen der Zusammensetzung der Pilzmycele durch die spezifischen Bodeneigenschaften festgestellt werden. Der P_2O_5- und K_2O-Gehalt war prozentual verschieden. Eine konstante K_2O- und P_2O_5-Aufnahme ist hier nicht ohne weiteres gegeben. Mit steigenden Nährstoffmengen in der Lösung und auch beim Boden wächst der Prozentgehalt an diesen

[1]) Dissertation, München, Weihenstephan 1930. — [2]) Landw. Jahrb. **78**, 41 (1933).

Stoffen, so daß eine Berechnung des Nährstoffentzuges ohne analytische Bestimmungen im Mycel selbst nicht möglich ist. Wenn auch keine streng funktionelle Beziehung zwischen K_2O und P_2O_5-Menge und Mycelgewicht vorzuliegen scheint, so ist doch die Mycelentwicklung vom Nährstoffvorrat der Böden in so weitem Maße abhängig, daß es auf Grund von Vergleichen eines großen Aspergillus-Versuchsmaterials mit anderen Methoden (Neubauer, König-Hasenbäumer) gelingt, auf empirischer Grundlage die Ergebnisse für die Praxis mit genügender Sicherheit auszuwerten.

H. Niklas[1]) nimmt Stellung zu den Ausführungen von E. A. Mitscherlich[2]) über die Aspergillus-Methode und lehnt dessen Einwände mit kurzer Begründung ab.

H. Keller[3]) berichtet über die Bestimmung des Nährstoffbedürfnisses mit der Bodenplattenmethode nach S. Winogradsky[4]). Im Gegensatz zu A. W. Young[5]), der sich gegen die Brauchbarkeit des Verfahrens ausspricht, wird für die P_2O_5-Bedürftigkeit gute Brauchbarkeit des Azotobacter-Plattenverfahrens festgestellt. Die Kalizahlen ergeben jedoch kein einwandfreies Parallelgehen mit den Werten der Neubauer-Methode.

A. Jacob[6]) findet bei Übertragung des Keimpflanzverfahrens von Neubauer auf tropische Böden, daß Reis als Keimpflanze für tropische Verhältnisse ähnlich geeignet erscheint wie der Roggen unter unseren klimatischen Bedingungen. Voraussetzung ist bei diesen Untersuchungen die sinngemäße Auswertung unter Berücksichtigung der Wasserversorgung in bezug auf die Wasserbeweglichkeit und in bezug auf die Nährstoffzufuhr durch Bewässerungswasser.

K. Opitz[7]) nimmt Stellung zu den Auseinandersetzungen zwischen A. Kuke[8]) und H. Neubauer[9]) über die Frage: Einfluß der Zeit auf die Leistungsfähigkeit des Roggensaatgutes bei der Keimpflanz-Methode, ohne jedoch wesentlich neue Gesichtspunkte zur Diskussion zu bringen.

C. Krügel, C. Dreyspring und W. Heinz[10]) haben die Ermittlung des P_2O_5-Bedarfs nach Mitscherlich unter versuchsweiser Verwendung von Hafer, Senf, Buchweizen, Westerwoldschem Raygras und Mohrenhirse als Versuchspflanzen vorgenommen. Sie finden eine vorzügliche Eignung der aleppischen Mohrenhirse auf Grund ihrer großen oberirdischen Pflanzenmasse, der Erntesicherheit, der geringen Abhängigkeit von der Bodenreaktion speziell im sauren Gebiet und auf Grund der Fähigkeit, im Jahre zwei Vegetationen zuzulassen.

H. Wiessmann, A. Bollmann und F. W. Müller[11]) haben die Methode Dirks zur Bestimmung der leicht aufnehmbaren Pflanzen-

[1]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung B **13**, 64 (1934). — [2]) Dahlie Nr. 26 (1933). — [3]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **33**, 308 (1934). — [4]) Ann. de l'Institut Pasteur **42**, 36 (1928); durch Chem. Zentrbl. **99**, I, 1696 (1928). — [5]) Agr. Exp. Stat. Jowa State College, Ames, Res. Bull. 157 (1933). — [6]) Ernährung d. Pflanze **29**, 290 (1933). — [7]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **30**, 12 (1933). — [8]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **25**, 24 (1932); A **27**, 66 (1932). — [9]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **28**, 368 (1933). — [10]) Superphosphate **6**, 97 (1933). — [11]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung B **11**, 441 (1932).

nährstoffe mit dem Keimpflanz-Verfahren von Neubauer verglichen. Sie kommen zu folgendem Ergebnis: Bei kalireichen Böden, also solchen, die nach Neubauer über 40 *mg* K_2O und nach Dirks über 2 *mg* K_2O enthalten, ist die Übereinstimmung zwischen beiden Verfahren gut. Bei allen anderen Gehaltsgruppen der Böden ist keine Übereinstimmung vorhanden. Trennt man jedoch die Böden in zwei Gruppen mit 20 *mg* nach Neubauer und mit 1,5 *mg* nach Dirks, so ergibt sich befriedigende Übereinstimmung. Das Verhältnis der nach beiden Methoden festgestellten K_2O-Werte, das nach den Düngetabellen von Th. Römer und B. Dirks 1:20 sein müßte, ist sehr unterschiedlich. Die nach Dirks ermittelten Werte sind außerordentlich stark abhängig von der Art des Lösungsmittels ($NaHCO_3$-Lösung oder Wasser), so daß der Festsetzung des p_H-Wertes, nach dem die Böden in bezug auf das Lösungsmittel in zwei Gruppen getrennt werden, eine besondere Bedeutung zukommt. Die K_2O-Werte liegen bei der Bicarbonatbehandlung wesentlich höher als beim Wasserauszug.

Bei Diskutierung der P_2O_5-Bedürftigkeit ergab sich befriedigende Übereinstimmung, wenn man als Grenzwert nach Neubauer 8 *mg* P_2O_5 und nach Dirks 8 Teste einsetzte, also nur zwischen P_2O_5-reichen und nicht P_2O_5reichen Böden unterschied. Eine differenziertere Unterteilung stört die Beziehungen der Ergebnisse beider Methoden.

E. A. Mitscherlich und W. Reimer[1]) haben Erhebungen darüber angestellt, inwieweit die Methoden Dirks-Scheffer und Neubauer imstande sind, eine P_2O_5-Zufuhr auf den Boden zahlenmäßig anzuzeigen. Sie glauben, daß bis heute das Problem der Erfassung der Düngebedürftigkeit mit Hilfe von Laboratoriums-Methoden noch nicht derart gelöst ist, daß es mit Sicherheit gelingt, einen Boden in seinen Düngungsansprüchen absolut einwandfrei zu beurteilen.

E. Knickmann[2]) berichtet über eine größere Anzahl von vergleichenden Untersuchungen zur Bestimmung der P_2O_5-Bedürftigkeit nach Neubauer, Dirks und nach der Citronensäurelöslichkeit (1%ige Citronensäure 2mal je 1 Stunde, mit längerem Zeitabstand geschüttelt). Aus der Zusammenstellung ist mit Deutlichkeit zu ersehen, daß es von größter Wichtigkeit ist, mit mehreren Methoden, die verschiedenartige Voraussetzungen haben, gleichzeitig nebeneinander zu arbeiten, um an Hand der auf diese Weise gekennzeichneten Löslichkeitsformen der Phosphorsäure eine sinngemäße praktische Düngerberatung durchführen zu können.

C. Antoniana und M. Nicolini[3]) haben in einem Vergleich der Methode Neubauer mit rein chemischen Methoden die bessere Eignung der Methode Neubauer festgestellt.

P. Rintelen und R. Balks[4]) finden bei Untersuchungen über die Citronensäure-Methode von König-Hasenbäumer im Vergleich zu

[1]) Landw. Jahrb. **79**, 825 (1934). — [2]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **32**, 84 (1933). — [3]) Giorn. di chim. ind. ed appl. **15**, 57 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 3772 (1933). — [4]) Landw. Jahrb. **79**, 323 (1934).

Feldversuchen mit Hafer, Futterrüben und Kartoffeln die gute Eignung dieses Verfahrens für leichte Böden. Die von J. König[1]) angegebene K_2O-Grenzzahl von 160 *mg* citronensäurelöslichem Kali in 1 *kg* Boden erscheint für schwere Böden zu hoch. Bei einem Sandboden konnte die angegebene Grenzzahl bestätigt werden.

R. Albert[2]) hält es auf Grund von Bestimmungen der relativen Löslichkeit der Phosphorsäure in Waldböden im Vergleich mit Baumrindenanalysen für aussichtsvoll, durch entsprechende Untersuchungen der Blattorgane einen Einblick in die Nährstoffaufnahme der Waldböden zu gewinnen.

F. Nydahl[3]) hat eine Anzahl von Verfahren zur Bestimmung der K_2O-Bedürftigkeit untereinander und mit Gefäßversuchen verglichen.

O. Kyas[4]) und P. L. Hibbard[5]) berichten ebenfalls über Vergleiche von Methoden zur Ermittlung des Nährstoffbedürfnisses der Böden. P. L. Hibbard berücksichtigt dabei im besonderen die Erfordernisse des halbariden Bodens.

G. Rohde[6]) gibt eine Methodik an zur Bestimmung des Nährstoffzustandes der Böden auf Grund der Löslichkeit ihrer Nährstoffverbindungen in kochendem Wasser. Durch experimentelle Ermittlungen kann gezeigt werden, daß die Behandlung des Bodens mit kochendem Wasser in kürzester Zeit ein Lösungsgleichgewicht schafft, so daß sich die prinzipielle Eignung des Auszuges mit heißem Wasser ergibt. Für die Bestimmung von P_2O_5 ergab sich die größte Löslichkeit, wenn 12—25 *g* Boden mit 1000 *g* Wasser gekocht wurden. Unterhalb eines Verhältnisses von 12 *g* Boden: 1000 *g* Wasser reichten die vorhandenen leichtlöslichen P_2O_5-Verbindungen nicht mehr aus, um die P_2O_5-Konzentration in der Lösung auf gleicher Höhe zu erhalten, so daß sich die schwerer löslichen Phosphorsäureanteile an der Ausbildung des Lösungsgleichgewichtes beteiligten. Allgemein konnte an verschiedenen Böden festgestellt werden, daß etwa zwischen 10 bis 100 *g* Boden auf 1000 *g* kochendes Wasser im Filtrat ein ziemlich gleichmäßiger Maximalvorrat an P_2O_5 vorlag, der sich bei Anwendung von mehr oder weniger Boden erniedrigte. Die Lösungszeit war ohne Einfluß auf die P_2O_5-Konzentration. Zu P_2O_5-Werten nach der Neubauer-Methode ergaben die mit kochendem Wasser festgestellten Löslichkeitswerte ein ziemlich konstantes Verhältnis. Im Durchschnitt wurden 12,68% der durch die Neubauerpflanze aus dem Boden aufgenommenen Phosphorsäure von 1000 *g* kochendem Wasser aus 12,5 *g* Boden in Lösung gebracht.

Die Methode erscheint auch unter gewissen Bedingungen geeignet, den Einfluß der Phosphorsäurezufuhr auf die Löslichkeit der Bodenphosphate experimentell zu verfolgen.

---

[1]) Die Ermittlung des Düngebedarfs des Bodens (1929). — [2]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **33**, 273 (1934). — [3]) Meddelande Nr. 421 från Centralanstalten för försökväsendet på jordbruksområdet. Avdelningen f. Lantbrukskemi Nr. 49 (1932). — [4]) Chim. et Ind. **29**, Sonder-Nr. 6bis, 1217 (1933). — [5]) Transactions of the second Commission and alkalisubcommission of the intern. society of soil science A. S. 17 (1933). — [6]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **30**, 331 (1933).

Bei der Übertragung des Verfahrens auf die Bestimmung der Löslichkeit des Bodenkalis ist zu berücksichtigen, daß in diesem letzten Fall nicht ein einfaches Lösungsgleichgewicht wie bei der Phosphorsäure vorliegt, sondern, daß das Gleichgewicht zwischen der K_2O-Konzentration in der kochenden Bodenlösung und den austauschenden Bodenkomplexen für die Menge des löslichen Kalis bestimmend ist. Durch Austauschvorgänge beim Vorhandensein anderer Kationen kann ebenfalls K_2O freigemacht werden, das dann in der Lage ist, Verschiebungen im Gehalt an in kochendem Wasser löslichem Kali hervorzurufen. Immerhin ergab sich, daß bei Anwendung von 12,5 *g* Boden: 1000 *g* Wasser ziemlich konstante Beziehungen zum Neubauerkaliwert vorhanden waren. Für die Ausführung des Verfahrens wird folgende Arbeitsvorschrift empfohlen:

25 *g* Boden werden mit 2000 *g* Wasser in einem Kolben mit Rückflußkühlung ½ Stunde gekocht. Das Filtrat wird mit Hilfe einer in die kochende Lösung eintauchenden Chamberlainfilterkerze durch eine Vakuumpumpe in eine besondere Vorlage abgesaugt. Die chemische Untersuchung erfolgt nach den üblichen analytischen Methoden.

C. Vassiliadis[1]) versucht den Austausch von Mg und Ca aus dem Bodenkomplex durch Steigerung der Reaktionstemperatur und intensives Rühren durch Wasserdampfeinleiten so zu beschleunigen, daß der sonst übliche langwierige Auswaschungsprozeß vermieden werden kann. Die Arbeitsvorschrift, die sich bei seinen Arbeiten bewährt hat, ist folgende: 10 *g* Boden werden durch Auswaschen mit 80° heißem Alkohol von den löslichen Salzen befreit. Der Filterrückstand wird mit 2 n-NaCl-Lösung in ein Becherglas gebracht; es ist darauf zu achten, daß die Flüssigkeitsmenge 100 *ccm* nicht überschreitet. In diese Bodenaufschwemmung wird jetzt 35 Minuten Wasserdampf eingeleitet. Die Dampfzufuhr ist so zu regeln, daß etwa 50 *ccm* Kondensat im Becherglas vorhanden sind. Dann erfolgt ein weiterer Zusatz von 50 *ccm* 2 n-NaCl-Lösung, um die durch Verdünnung entstandene Konzentrationsabnahme etwas auszugleichen; in einem Meßkolben wird mit 2 n-NaCl-Lösung auf 250 *ccm* aufgefüllt; man filtriert und bestimmt Mg und Ca wie üblich. In einem aliquoten Teil des Filtrats ermittelt man durch Titration mit 0,01 n-Salzsäure oder Schwefelsäure (Methylorange) die vorhandene Carbonatmenge. Durch Subtraktion der aus der Titration errechneten Kalk-, bezw. Magnesiaanteile, die an Kohlensäure gebunden waren, von der Gesamtmenge ergeben sich die Gehalte an adsorptiv gebundenem Calcium, bezw. Magnesium.

B. Haritantis[2]) vergleicht kataphoretische Untersuchungen nach A. Reifenberg[3]) mit rein chemischen Methoden; und zwar wurde für carbonatfreie Böden der Citronensäureauszug nach Lemmermann, für carbonathaltige Böden der HNO_3-Auszug nach v. 'Sigmond benutzt. Außerdem wurde noch der Gesamtgehalt der Böden an K_2O und P_2O_5

[1]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **33**, 357 (1934). — [2]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **32**, 348 (1933). — [3]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **24**, 20 (1932); vergl. diese Ztschrft. **101**, 223 (1935).

ermittelt und zur Gegenüberstellung herangezogen. Die Apparatur entsprach der von Reifenberg angegebenen. Die Zeitdauer der Kataphorese betrug 2 Stunden; die Stromstärke lag für alle Böden zwischen 1,5 und 1,8 Milliampère und ging gegen Ende der Untersuchung um 0,1 bis 0,2 Milliampère zurück. Es ergab sich: Die kataphoretisch ermittelten Zahlen für P_2O_5 liegen durchweg niedriger als die in den sauren Auszügen bestimmten. Für K_2O liegen die kataphoretischen Werte über den im Citronensäureauszug bestimmten und teilweise sogar noch über denen, die im HNO_3-Auszug erhalten wurden, so daß die kataphoretische Behandlung einen energischeren Eingriff in den Boden bedeutet als das Ausziehen mit sauren Lösungsmitteln. Aus der Verteilung des Kalis auf Anode und Kathode lassen sich Rückschlüsse auf die Bindungsart und weitergehend auf den Verwitterungsgrad des Bodens ziehen.

Für das gleiche Profil ergab sich in einer Anzahl von Fällen gleichsinniges Arbeiten der verschiedenen Methoden. Dagegen war bei anderen die Gleichsinnigkeit zum Teil erheblich gestört; doch konnten mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit die Gründe für die mangelnde Gleichsinnigkeit angegeben werden. Eine Prüfung der Methode an einem reichhaltigeren Material erscheint erforderlich.

Horace J. Harper[1]) macht vergleichende P_2O_5-Untersuchungen an Böden aus Oklahoma mit der Elektrodialyse, nach den Methoden von Truog und Bray und durch Extraktion mit 0,2 n-Schwefelsäure. Außerdem wird die Löslichkeit von P_2O_5-haltigen Mineralien bestimmt. Es ergibt sich bei elektrodialytischer Behandlung für Ca-haltige Phosphate eine größere Löslichkeit als für solche, bei denen die Phosphorsäure an Al, bezw. Fe gebunden ist.

P. Köttgen und R. Diehl[2]) berichten in Fortsetzung einer früheren Arbeit[3]) über die Anwendung der Elektro-Ultrafiltration zur Schaffung von Endzahlen sowie Löslichkeitskurven für P_2O_5, K_2O, NH_3- und N_2O_5-Stickstoff. Die gegen früher abgeänderte Apparatur und ihre Handhabung ist eingehend beschrieben. Einzelheiten ergeben sich aus dem Original.

H. Egnér[4]) berichtet über die Bestimmung der P_2O_5-Bedürftigkeit unter Verwendung einer Milchsäure-Lactat-Pufferlösung (p_H 3,5) zur Extraktion. Die P_2O_5-Gehalte der Lösung werden mit Hilfe der Molybdänreaktion auf colorimetrischem Wege festgestellt.

In einer weiteren Arbeit schlägt Egnér[5]) die Verwendung von zwei Pufferlösungen zur Ausschüttelung vor.
Lösung 1: 0,005 n-Schwefelsäure und 0,015 n-$(NH_4)_2SO_4$-Lösung = p_H 2,4.
Lösung 2: 0,02 n-Ca-Lactat-Lösung und 0,01 n-Salzsäure = p_H 3,5.

Die Grenze der Bedürftigkeit ist nach den bis jetzt vorliegenden Erfahrungen auf 200 *kg* P_2O_5 je ha festgesetzt.

---

[1]) Soil Science **35**, 1 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 2600 (1933). — [2]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **29**, 275 (1933). — [3]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **14**, 65 (1929). — [4]) Meddelande Nr. 425. från. Centralanstalten för försöksväsendet på jordbruksområdet. Avdelningen för lantbrukskemie Nr. 51 (1932). — [5]) Kung. Landtbruks Akad. Handl. Tidskr. **72**, 30 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 3771 (1933).

K. Pfeilsticker[1]) entwickelt die von Margarethe v. Wrangell[2]) dargelegten Vorstellungen für die Beurteilung der Nährstoffgehalte eines Bodens in der Richtung weiter, daß versucht wird, die für eine Vegetationsperiode verfügbaren Nährstoffe zu ermitteln. Der erste Teil der Arbeit befaßt sich in der Hauptsache damit, die Faktoren, die das Verfügbarwerden der Nährstoffe bedingen, begriffsmäßig festzustellen. Die Begriffe der Nachlieferungsgeschwindigkeit, der Gesamtmenge und der Bindungsfestigkeit werden erläutert, und ihre Bedeutung für die Höhe der Gehalte an verfügbaren Nährstoffen gewürdigt. Die im Boden in verschiedener Form vorliegenden Nährstoffe unterscheiden sich in der Nachlieferungsgeschwindigkeit. Bei adsorbierten Stoffen wird eine Unterteilung in zwei Bindungsformen vorgenommen, und zwar unterscheidet Pfeilsticker solche Ionen, die an Außenteilchen adsorbiert sind, und solche, die sich im Innern von Sekundärteilchen befinden und bei denen die freie Beweglichkeit durch diese Art der Bindung beschränkt ist.

Da bei Böden, die vorwiegend Ca im adsorbierenden Komplex enthalten, die Nachlieferung für das Kalium-Ion hauptsächlich durch Umtausch gegen $Ca^{\cdot\cdot}$ oder $NH_4^{\cdot}$ erfolgt, wird praktisch zur Ausschüttelung in diesen Fällen eine schwache Lösung von Salzen vorgeschlagen, die diese Ionen enthält. Die gleichen Überlegungen werden auch auf die Ermittlung des P_2O_5-Gehaltes sinngemäß übertragen.

J. v. Csiky[3]) beschäftigt sich mit dem Studium der Austauschvorgänge im Boden unter dem Einfluß von Kationen, indem er die Gedankengänge von P. Vageler und J. Woltersdorf[4]) zugrunde legt.

G. Barbier[5]) beschreibt ein Extraktions-Verfahren zur Bestimmung der K_2O-Bedürftigkeit.

A. N. Puri[6]) berichtet über eine Bestimmung der Aufnahmefähigkeit von ersetzbarem Natrium und Kalium in Böden.

J. Fort[7]) teilt seine Erfahrungen mit den colorimetrischen Methoden zur Bestimmung der Phosphorsäure nach O. Arrhenius[8]) und nach A. Němec[9]) mit und findet bei normal zusammengesetzten Böden durchaus gute Brauchbarkeit dieser Methoden und ihre Übereinstimmung mit gewichtsmäßigen Bestimmungen. Bei höheren Carbonatgehalten verdient das Verfahren von Němec den Vorzug. Die Methode Arrhenius ist einfacher und hat den Vorteil der Beständigkeit in der Farbtiefe. Das Vorhandensein von 0,2 *g* Citronensäure und mehr in der zu untersuchenden Lösung veranlaßt geringere Werte. Diese Tatsache gewinnt hauptsächlich bei carbonatreichen Böden Bedeutung, wenn auch diese

[1]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **29**, 162 (1933). — [2]) Landw. Jahrb. **71**, 149 (1930). — [3]) Soil Science **34**, 269 (1932). — [4]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **15**, 329 (1930); vergl. diese Ztschrft. **100**, 454 (1935). — [5]) Ann. agronom. **3**, 651 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 272 (1934). — [6]) Soil Science **36**, 355 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 2028 (1934). — [7]) Die Phosphorsäure **3**, 312 (1933). — [8]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **14**, 185 (1929); vergl. diese Ztschrft. **101**, 150 (1935). — [9]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **18**, 315 (1930); vergl. diese Ztschrft. **90**, 479 (1932).

Böden an sich für die Untersuchung nach der Citronensäure-Methode aus anderen Gründen nicht sehr geeignet sind.

W. Kohlhörster[1]) gibt ein physikalisches Verfahren an, mit dem es möglich ist, durch die von Kalium in irgendeinem Aggregatzustand ausgesandten Gammastrahlen auf den K_2O-Gehalt im Erdreich, in Ablagerungen und technischen Produkten zu schließen.

Th. Seidel[2]) zeigt in einer umfangreichen Arbeit, daß bei quantitativen Bestimmungen von Bodenbestandteilen die Lösungsverhältnisse algebraisch formuliert werden können, und daß es aussichtsreich erscheint, diese algebraischen Beziehungen der Bodenuntersuchung nutzbar zu machen.

Bestimmung der Bodenreaktion und des Kalkzustandes. E. Ungerer[3]) untersucht an einem elektrodialysierten Boden vom Braunerdetypus den Einfluß sowohl des Kations als auch des Anions einer Anzahl von Salzen auf den H'-Umtausch. Es wurden verwendet: Li-, Na-, K-, Ca-, Mg-, Ba-Salze als Chloride, Sulfate und Acetate. Der höchste Aciditätswert ergab sich mit Chloriden und Acetaten des Lithiums und Magnesiums. Alkoholzusatz wirkte sich in einer Erhöhung der Gesamtacidität bei Acetaten aus.

G. Deines und R. Kleinschmit[4]) haben im Anschluß an frühere Arbeiten[5]) über weitere Untersuchungen zur Methodik der Untersuchung von Forstböden im Zusammenhang mit der Aciditätsfrage berichtet. Es wird am Schluß versucht, für Böden dieser Art einheitliche Untersuchungsmethoden zu schaffen, deren Ergebnisse eine Charakterisierung in waldbaulicher Hinsicht ermöglichen sollen.

P. L. Hibbard[6]) vergleicht p_H-Werte mit der Wasserstoff-, Chinhydron- und Antimonmessung gegenüber der Indikatorenmethode.

Über die Verwendbarkeit von Indikatoren zur qualitativen Bestimmung der Bodenreaktion gibt H. I. Harper[7]) einen Sammelbericht. Er konnte zeigen, daß zwischen der Untersuchung von filtrierten Lösungen und von Suspensionen häufig Unterschiede bestehen.

Beim Vergleich einer Reihe von Methoden zur Bestimmung der Gesamtacidität kann I. A. Denison[8]) feststellen, daß Böden, die viel organische Bestandteile enthalten, charakteristische Knicke in den Titrationskurven vermissen lassen.

M. Trénel und E. Zeiher[9]) finden bei Untersuchung saurer Waldböden des norddeutschen Diluviums, daß diese Böden deutliche Mengen Tonerde enthalten, die mit 1%iger Natronlauge auf kaltem Weg extrahierbar

[1]) D. R. P. 536006 Kl. 421 (1928); D. R. P. 575375 (Zus. Pat.) Kl. 421 (1929); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 100 (1933). — [2]) Mezögazdasági Kutatások. 1933. 12. Szam. VI. évfolyam. S. 480; durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 1546 (1934). — [3]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **33**, 1 (1934). — [4]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **32**, 141 (1933). — [5]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **25**, 257 (1932); A **28**, 67 (1933); vergl. diese Ztschrft. **100**, 463 (1935). — [6]) Journ. Ass. Off. Agr. Chem. **16**, 193 (1933). — [7]) Soil Science **36**, 451 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 1868 (1934). — [8]) Bureau Standards Journ. Research Paper **10**, 413 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 273 (1933). — [9]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **29**, 298 (1933).

sind. Das Aluminium liegt z. T. als freies Hydrat, z. T. im Gemisch mit hochdisperser organischer Substanz und Kieselsäure oder in der organischen Substanz komplex gebunden vor. Ein Zusammenhang zwischen der „freien Tonerde" und der im KCl-Auszug löslichwerdenden Tonerde besteht nicht, da die im KCl-Auszug lösliche Al-Menge grundlegend beeinflußt wird von der Bindungsfähigkeit der freien Kieselsäure oder der sauren Humuskomplexe für das bei der Einwirkung von KCl auf Al-Hydrat entstehende Alkali. Die Gesamtacidität und der Gehalt an Al ist in der Krume größer als im Untergrund. Mit steigendem Gehalt an schwachen organischen Säuren nimmt die austauschfähige Aluminiummenge zu. In podsolierten Braunerden findet sich eine Anreicherung von Al im B-Horizont. Die Untersuchungen bestätigen im großen und ganzen die Ansicht van Bemmelens, der die lateritische Verwitterung als Endglied einer Entwicklungsreihe auffaßt.

H. Janert und J. L. Russell[1]) untersuchen den thermischen Effekt der H-Ionen-Konzentration und entwickeln ein calorimetrisches Verfahren zur Bestimmung der Wärmetönung, die sich bei Bindung der ausgetauschten H-Ionen an die zugeführten OH-Ionen ergibt. Umgekehrt läßt sich von der Wärmetönung auf die Menge der H-Ionen schließen. Da der Wärmeeffekt sich grundsätzlich aus zwei Wärmetönungen zusammensetzt, nämlich Benetzungswärme und Neutralisationswärme, muß zur Ermittlung der reinen Neutralisationswärme die Benetzungswärme im blinden Versuch (mit Wasser) bestimmt und abgesetzt werden. Als Hydroxydlösung zum Neutralisieren erwieß sich $Ba(OH)_2$-Lösung als am besten geeignet. Bei höherem Humusgehalt werden die eindeutigen Beziehungen zwischen thermischem Effekt und H-Ionengehalt gestört, da die Bildung von Bariumhumaten ebenfalls von einer Wärmetönung begleitet ist. Durch die empirische Feststellung, daß die Reaktionswärme bei der Einwirkung von $Ba(OH)_2$ auf 1 g Humus etwa 1 Milliäquivalent austauschbarem Wasserstoff entspricht, kann die Methode auch für humose Böden brauchbar gemacht werden. Die Grundgleichung für nicht humose Böden lautet:

$$H = \frac{1}{0{,}138} \cdot [WBa(OH)_2 - WH_2O];$$

für Humus modifiziert, ergibt sich auf Grund der oben angegebenen Tatsache die Gleichung

$$H = 7{,}25 \cdot (WBa(OH)_2 - WH_2O) - \text{Humus},$$

wobei der Humusgehalt nach P. Vageler und F. Alten bestimmt und in Gewichtsprozenten in die Gleichung eingesetzt wurde. (Der Kohlenstoffgehalt des Humus wurde mit 58% angenommen.) Die Belegzahlen stimmen gut mit den durch die Ca-Acetat-Methode erhaltenen Werten.

Im zweiten Teil der Arbeit wird versucht, durch Messung der Benetzungswärme mit Wasser und außerdem mit einer organischen Flüssigkeit wie CCl_4 thermische Beziehungen zum Humusgehalt zu finden. Eine Humusbestimmungsmethode auf dieser Grundlage konnte jedoch noch nicht angegeben werden.

[1]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **33**, 79 (1934).

In einer weiteren Arbeit berichtet A. N. Puri[1]) über die Ermittlung der Trennung der austauschfähigen Basen des Bodens von den säurelöslichen. Die Methodik beruht auf maßanalytischer Bestimmung der Carbonate und Ermittlung des totalen Basengehaltes in 0,1 n-Salzsäure; aus der Differenz errechnen sich die austauschfähigen Basen.

W. F. Kandaurowa[2]) beschreibt ein volumetrisches Verfahren zur Bestimmung der Adsorptionskapazität, das im wesentlichen eine modifizierte Abart der Methode E. Bobko und D. Askinasi darstellt.

Bestimmung der organischen Bestandteile des Bodens. G. John[3]) berichtet über seine Erfahrungen bei der Elementaranalyse des Humus. Der Verfasser benutzte die Methode der trockenen Verbrennung. Das Untersuchungsmaterial waren Quarzsand-Auflagehumusgemische, die teilweise Kalk und Mineraldünger enthielten. Die Substanz wurde mit etwa der doppelten Menge CuO gemischt und zur Verbrennung gebracht. Schwefeldioxyd, Stickoxyde und Halogene wurden durch ein Gemisch von Bleidioxyd und Mennige mit Asbestfasern zurückgehalten. Die Anordnung der Verbrennungsapparatur war die sonst übliche. Praktisch ergab sich, daß die Verbrennung derartiger Sand-Humus-Gemische nur schwer vor sich geht, weil die unverbrennliche anorganische Substanz ein außerordentlich schlechtes Wärmeleitungsvermögen hat. Für die Verbrennung solcher Substanzen wird eine bedeutend längere Zeitdauer benötigt als für reinen Humus.

J. Gollan und C. Christen[4]) beschreiben eine Bestimmung der Carbonate und organischen Stoffe im Boden.

U. Springer[5]) macht in Verbindung mit der colorimetrischen Bestimmung von Humusextrakten[6]) darauf aufmerksam, daß die echten Humusstoffe, gemeinsam charakterisiert durch vollständige Acetylbromidlöslichkeit, in zwei Gruppen zerfallen, die sich durch verschiedene Farbtönung im Alkaliauszug äußerlich kenntlich machen. Die erste Gruppe umfaßt den Kasseler Braun-Typus, der entsteht bei schwacher Humifizierung auf sauren bis alkalischen Böden; die letzte Gruppe entsteht bei stärkerer Humifizierung unter günstigen Bedingungen der Reaktion und entspricht im wesentlichen dem Humustypus der Schwarzerde. Die Gruppe der Schwarzerde zeigt hohe Empfindlichkeit gegen Fällung durch Elektrolyte. Diese Eigenschaft verlangt bei der Colorimetrie durchaus Berücksichtigung, da bei Anwendung von Natriumcarbonat und Natronlauge selbst in geringen Konzentrationen Flockungen auftreten, die geringere Farbtiefe der Extrakte veranlassen.

Über die Ermittlung der Cellulose berichtet I. A. Daji[7]). Er behandelt den Boden in der Weise, daß das Untersuchungsmaterial nach-

[1]) Soil Science **31**, 275 (1931); durch Chem. Zentrbl. **102**, II, 488 (1931). — [2]) Düng. u. Ernte (russ.) 1931, S. 458; durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 3771 (1933). — [3]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **31**, 37 (1933). — [4]) Rev. Fac. Quim. ind. agr. **2**, 112 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 3473 (1933). — [5]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **34**, 1 (1934). — [6]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **11**, 313 (1928); A **22**, 135 (1931); A **23**, 1 (1933); vergl. diese Ztschrft. **101**, 223 (1935). — [7]) Biochemical Journ. **26**, 1275 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 3473 (1933).

einander mit heißen verdünnten Alkalien und Säuren behandelt wird. Anschließend wird mit NaClO ausgeschüttelt und mit Schweitzers Reagens extrahiert. Die Resultate stimmen mit den nach der Hypochlorit-Methode von Jenkins erhaltenen Werten überein.

Bestimmung des Bodenstickstoffs in seinen verschiedenen Formen. C. Treschow und E. K. Gabrielsen[1]) haben über die Bestimmung des Nitratstickstoffs in Pflanzen und Böden gearbeitet. Diejenigen Methoden, die praktisch für die Bestimmung von Nitraten in Pflanzen in Frage kamen, waren die von Th. Schloesing[2]) und die von J. Blom und C. Treschow[3]). Das Schloesingsche Verfahren, das von B. Pfyl[4]) modifiziert wurde, ist in der Ausführung reichlich umständlich und läßt sich bei beschränkten Mengen an Untersuchungssubstanz nicht anwenden. Die Xylenol-Methode von Blom und Treschow, die in der vorliegenden Arbeit eine Nachprüfung und Verbesserung erfahren hat, ist von vornherein für Massenuntersuchungen und Bestimmungen an kleinen Substanzmengen mehr geeignet. Die Methodik ist aufgebaut auf der Tatsache, daß Xylenol leicht ein mit Wasserdämpfen flüchtiges Nitroprodukt liefert, das ein intensiv gelb gefärbtes Alkalisalz bildet und sich gut in dieser Form colorimetrieren läßt. Die Ausführung des Prozesses wird in der Weise vorgenommen, daß das Pflanzenmaterial mit 5%iger $KMnO_4$-Lösung in warmer Schwefelsäure von 66 Vol.-% verbrannt wird. Nach Entfernung des Überschusses an $KMnO_4$ durch H_2O_2 und Oxalsäure wird nach Abkühlung 0,1 *ccm* Xylenol hinzugefügt; die Nitrierung geht glatt vor sich. Das Nitro-Xylenol wird mit Wasserdampf abdestilliert, in 0,2 n-Natronlauge aufgefangen, und die gelb gefärbte Lösung mit Standardlösungen colorimetrisch verglichen.

Die Tatsache, daß bei Untersuchungen an Pflanzen, die N_2O_5 nicht enthalten konnten, mit Hilfe der eben beschriebenen Methodik stets beträchtliche Mengen Nitrat gefunden wurden, ließ es wahrscheinlich werden, daß bei dem Verbrennungsprozeß gewisse Nitratmengen aus pflanzlichen Stickstoffverbindungen gebildet wurden. Aus diesem Grunde erschien es angebracht, die Vorbehandlung des Materials mit dem Oxydationsgemisch zu umgehen, die ja nur vorgeschlagen war, um eine mögliche Reduktion in der schwefelsauren Lösung zu verhindern, bevor die Nitrierung zu Ende war. Eine Reihe von Versuchen ergab, daß die oxydative Vorbehandlung tatsächlich erneut N_2O_5-Stickstoff aus der N-haltigen Pflanzensubstanz bildet. Der entstehende Fehler ist unter Umständen beträchtlich. Daß die ohne Vorbehandlung gefundenen niedrigereren Werte nicht auf mangelhafter Destruktion des Pflanzenmaterials und somit unvollständiger Extraktion des Nitrates beruhen, kann an Zeitversuchen gezeigt werden. Über einen längeren Zeitraum als 1 Stde. hinaus erwies sich Nitro-Xylenol in Schwefelsäure in Gegen-

[1]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **32**, 357 (1933). — [2]) Journ. f. prakt. Chem. **62**, 142 (1854). — [3]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **13**, 159 (1929); vergl. diese Ztschrft. **91**, 450 (1933). — [4]) Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. **10**, 101 (1905); vergl. diese Ztschrft. **49**, 380 (1910).

wart organischer Substanz als nicht beständig. Die abgeänderte Arbeitsvorschrift, die den erwähnten Schwierigkeiten Rechnung trägt, ist wie folgt:

Ein Gemisch von 25 *ccm* Schwefelsäure von 66 Vol.-% und 0,1 *ccm* Xylenol werden in einem 300 *ccm*-Duran-Kochkolben gebracht. 0,1—1 *g* frisches Untersuchungsmaterial wird der Mischung zugesetzt und das Ganze bei geschlossenem Kolben unter Schütteln bei Zimmertemperatur 15 bis 30 Minuten stehengelassen. Nach Zusatz von 100 *ccm* Wasser zum Verdünnen kann binnen 48 Stunden destilliert werden. Bei der Destillation wird etwas Bimsstein hinzugesetzt. Der Destillationsapparat ist mit einem Hopkinstropfenfänger versehen. Als Vorlage dient ein 100 *ccm*-Meßkolben mit 25 *ccm* 0,2 n-Natronlauge. Es ist darauf zu achten, daß kein Nitro-Xylenol in der Destillationsröhre hängen bleibt. Nach Abkühlung wird die Lösung in der Vorlage bis zur Marke aufgefüllt und colorimetriert. Standardlösungen und Untersuchungslösung müssen gleiche Temperatur haben. Der Farbvergleich muß innerhalb 30 Minuten nach der Destillation erfolgen.

Für die N_2O_5-Bestimmung im Boden ergab sich folgendes: Die bisher bekannten Methoden, die letzthin von N. Bengtsson[1]) nachgeprüft worden sind, wie die Phenol-Disulfonsäure-Methode, Frode-Hansens-Methode, Carsten-Ohlsens-Methode, die Rothamstedt-Methode und die von Bengtsson modifizierte Rothamstedt-Methode basieren allgemein auf der Extraktion des Bodens mit einer Salzlösung und der Bestimmung des Nitrats in einem aliquoten Teil dieser Lösung. Bengtsson fand bei gewissen Bodentypen bei Zusatz von Nitrat stets größere Mengen als er hinzugefügt hatte und konnte dieses anormale Verhalten dadurch erklären, daß das Lösungsmittel (Wasser) vom Boden stärker aufgenommen wird, als die gelöste Substanz (KNO_3). Hierdurch findet eine Vergrößerung der Nitratkonzentration im Filtrat statt. Zur Ausschaltung dieser störenden Erscheinung wurde versucht, die Nitratbestimmung im Boden unter Umgehung der Extraktion direkt vorzunehmen. Für Böden mit geringem Humusgehalt ergaben entsprechende Versuche einwandfreie Resultate. Bei humusreichen Böden und reinen Humusböden dagegen ließ sich diese Art der Methodik nicht anwenden, da Reduktionen durch die organische Substanz nicht zu vermeiden waren. In diesem Fall bleibt also nur die Extraktion. Der Analysengang für die direkte Nitrierung bei Böden mit einem Humusgehalt von $> 5\%$ ist folgender:

5—10 *g* frische Feinerde werden in einen Literkolben gebracht. Es ist nicht ratsam, die Gesamthumusmenge 300 *mg* übersteigen zu lassen. Es werden 10 *ccm* Wasser hinzugetan und dann schnell 100 *ccm* Schwefelsäure von 66 Vol.-% auf die Aufschlemmung gegeben. Die Temperatur steigt etwa auf 30°. Nach 10 Minuten ist die Nitrierung erfolgt. Es wird mit 200 *ccm* Wasser verdünnt und die Destillation in üblicher Weise vorgenommen.

Für die indirekte Nitrierung bei Böden mit mehr als 5% Humus gilt eine andere Vorschrift:

[1]) Kungl. Landsbruks-Akad. Handlingar Tidskr. **71**, 620 (1932).

50—100 *g* frischer Boden werden in 300 *ccm*-Erlenmeyerkolben gebracht. Es werden 50—100 *ccm* 1%ige Alaunlösung hinzugesetzt. Das Extraktionsverhältnis soll möglichst wie 1:1 gewählt werden. Nach 30 Minuten Stehen unter öfterem Umschütteln erfolgt die Filtration. Vom Filtrat werden 10 *ccm* in den 1 *l*-Duran-Kolben gegeben, 100 *ccm* Schwefelsäure von 66 Vol.-% und 0,1 *ccm* Xylenol hinzugefügt. Tritt jetzt gelbe Färbung auf, läßt man den Kolben zur vollständigen Nitrierung 10 Minuten stehen, bleibt jedoch die Gelbfärbung aus, bringt man erneut 10 *ccm* der Extraktionsflüssigkeit in das Reaktionsgemisch, um sicher zu sein, daß bestimmbare Mengen an N_2O_5-Stickstoff zur Analyse kommen. Bei Verwendung größerer Lösungsmengen ist darauf zu achten, daß die H_2SO_4-Konzentration nicht unter 55 Vol.-% sinkt. Nach 10 Minuten kann die Nitrierung praktisch als beendet gelten. Die Destillation und Vergleichung werden wie üblich vorgenommen. Es empfiehlt sich, für die Untersuchungen nur naturfrische Bodenproben zu verwenden, da beim Trocknen stets mit biologischen Stickstoffumsetzungen, meistens in Richtung der N_2O_5-Bildung, zu rechnen ist.

A. Němec und A. Koppová[1]) vergleichen die Phenol-Disulfonsäure-Methode und die Methode von J. Blom und C. Treschow[2]) (Xylenol). Bei der Phenol-Disulfonsäure-Methode wurden Auszüge verwendet, die durch Aufkochen mit CaO oder nach dem Verfahren von B. A. Skopintzew[3]) [Klärung durch $Al(OH)_3$)] geklärt waren. Die Methode von Blom und Treschow wurde in der Weise abgeändert, daß nicht, wie in der Originalvorschrift angegeben, ein Auszug mit 1% $AlK(SO_4)_2$ zur Untersuchung kam, sondern daß der Wasserauszug bevorzugt wurde, um einen Vergleich mit der ersten Methode zu ermöglichen. Es ergab sich: Bei größerem Gehalt der Auszüge an Chlor zeigte sich bei der Phenoldisulfonsäure-Methode ein Absinken des N_2O_5-Gehaltes, die Xylenol-Methode war vom Vorhandensein von Chlor weitgehend unabhängig, wenn genügende Mengen an $KMnO_4$ vor dem Nitrieren vorhanden waren, so daß die Cl-Ionen zu freiem Chlor oxydiert werden konnten. Bei Verwendung des Phenol-Disulfonsäure-Verfahrens ist es erforderlich, etwa vorhandenes Chlor durch Zusatz von Silbersulfat zu entfernen. Für die Xylenol-Methode darf die zu untersuchende Lösung nicht mehr als 0,2 *mg* N_2O_5 enthalten, da sich sonst Schwierigkeiten bei dem Farbvergleich ergeben. Ganz allgemein wurden nach dem letzten Verfahren höhere Werte erhalten. Němec und Koppová führen dies auf die größere Empfindlichkeit der Methode zurück, halten aber auch eine Oxydation der Nitrite und Aminosäuren zu Salpetersäure nicht für ganz unmöglich, ohne jedoch diese Fragen exakt zu entscheiden.

Verschiedenes. A. Reifenberg und S. Adler[4]) können an einer Reihe von amerikanischen Bodenproben zeigen, daß es zum Zweck der Bestimmung des SiO_2-Sesquioxyd-Verhältnisses in der kolloiden Frak-

[1]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **29**, 182 (1933). — [2]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **13**, 159 (1929); vergl. diese Ztschrft. **91**, 450 (1933). — [3]) Diese Ztschrft. **86**, 219 (1931). — [4]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **29**, 150 (1933).

tion möglich ist, diesen Teil durch Kataphorese abzutrennen. Das kataphoretische Verfahren erwies sich als ebenso brauchbar wie die bisher angewendete Zentrifugiermethode und hat dieser gegenüber den Vorzug der schnelleren Arbeitsweise und der Billigkeit in bezug auf die apparative Einrichtung. Von der Kataphorese werden die Teilchen bis zur Größenordnung von 1 μ erfaßt, so daß sich hierdurch zwangsläufig ein gewisser Grenzwert zwischen Kolloidanteil und gröberer Teilchenfraktion ergibt.

Bei den chemischen Untersuchungen nach den Grundsätzen der Bauschanalyse zeigte sich für jeden gut definierten Bodentypus ein ähnliches Verhältnis von SiO_2 zu Sesquioxyd.

I. H. Hellmers und R. Köhler[1]) versuchen, durch Bestimmung des Brechungsexponenten bodenkundlich wichtiger Verbindungen eine Möglichkeit zur mikroskopischen Bodenuntersuchung zu finden. Als bedeutungsvolle Tatsache kann gezeigt werden, daß es mit Hilfe des Brechungsexponenten gelingt, mit Sicherheit die Adsorption von Salzen an Gele zu verfolgen. In Adsorptionsversuchen mit KCl wird von den Verfassern erhärtet, daß SiO_2, Humussäure und Eisenhydroxydgel eine nur geringe Adsorptionsfähigkeit für Kalium besitzen, während Tonerdegel, Tonerdekieselsäuregel und in etwas höherem Maße der natürliche Kaolin stärker adsorbieren.

Bestimmung der mechanischen Zusammensetzung des Bodens. V. Gössl[2]) berichtet über das Wesen und die Auswirkung verschiedener Arten der Vorbehandlung des Bodens auf die mechanische Analyse. Es ist bekannt, daß der Analysenausfall der mechanischen Analyse des Bodens in weitestem Ausmaße von der Art der Vorbehandlung abhängig ist. Prinzipiell streben sämtliche Vorbereitungsverfahren eine möglichst weitgehende Zerlegung der Teilchenaggregate in Primärteilchen an. Die restlose Erreichung dieses Ziels ist allerdings nur mit Mitteln möglich, die einen grundlegenden Eingriff in die chemische Bodenzusammensetzung bedeuten; es werden so Ergebnisse erhalten, die zwar eindeutig und gut reproduzierbar sind, jedoch dem natürlichen Bodenzustand nicht mehr entsprechen. Um eine Aufteilung, die sich etwa in den in der Natur möglichen Grenzen hält, hervorzurufen, wurde ein Verfahren ausgearbeitet, das auf chemische Eingriffe verzichtet und nur im Aufweichen und Kochen mit destilliertem Wasser und nachherigem Zerreiben besteht. Die hierbei erreichte Zerteilung ist einigermaßen konstant. Die Werte sind in annehmbaren Grenzen reproduzierbar und entsprechen besser den natürlichen Verhältnissen. Da die beiden vorher kurz gekennzeichneten Methoden, die als internationale A-Präparationsmethode (Vorbehandlung mit starken chemischen Mitteln) und internationale B-Präparationsmethode (Vorbehandlung mit einfachen mechanischen Mitteln) bekannt sind, reichlich hohen Aufwand an Arbeit und Zeit erfordern, versucht der Verfasser nach Möglichkeit einfachere und schnellere Verfahren der Vorbehandlung zu finden und stellt Vergleiche mit folgenden Methoden an:

[1]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **29**, 309 (1933). — [2]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **31**, 113 (1933).

1. Vorbereitung durch Aufweichen in destilliertem Wasser.
2. Vorbereitung durch Aufweichen und nachfolgendes Zerreiben.
3. Vorbereitung durch das sogenannte „kalte Kochen" [Bewegung der Suspension durch einen Luftstrom nach A. v. Nostitz[1])].
4. Vorbereitung humoser Bodenproben durch H_2O_2.

Als Standardmethode wurde die internationale B-Präparationsmethode zum Vergleich gebracht. Es wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Die Verwendung von naturfeuchten Proben erweist sich als durchaus vorteilhaft. Bei naturfeuchten leichteren Böden lassen sich durch das Aufweichen in destilliertem Wasser und Zerreiben brauchbare Werte erzielen. Bei schweren Bodentypen ist diese Art der Vorbehandlung in keinem Fall ausreichend. Die Aufbereitung durch kaltes Kochen ist arbeitstechnisch günstiger als die internationale B-Methode, sie liefert brauchbare Ergebnisse bei Mineralböden und auch bei solchen, die wenig humose Bestandteile enthalten. Bei Böden mit stärkerem Humusgehalt werden falsche Werte erzielt auf Grund der verkittenden Wirkung der organischen Substanz. Für humose Böden wird die Vorbehandlung mit H_2O_2 (nach der internationalen A-Präparationsmethode), jedoch ohne HCl-Behandlung als geeignetes Aufbereitungsverfahren empfohlen.

Einen weiteren Beitrag zur Vorbehandlung der Böden für die Schlämmanalyse nach der Pipettenmethode liefern F. Alten und E. Knippenberg[2]). Die bislang bekannten Verfahren haben den Nachteil der hohen Zeitdauer und der mangelnden analytischen Genauigkeit. Außerdem ist es kaum möglich, mit einer Apparatur sowohl die gröberen als auch die feineren Fraktionen zusammen zu bestimmen. Das Pipettenverfahren, das sich mehr und mehr einbürgert, erscheint zur Bestimmung der gröberen Anteile ungeeignet. Im Zusammenhang mit dieser Feststellung wird auf die Arbeiten von P. Köttgen[3]) hingewiesen, der durch Verwendung von viscoseren Flüssigkeiten als Wasser als Dispergierungsmittel eine Bestimmung auch gröberer Anteile mit der Pipettenmethode anstrebt, und auf die von M. Köhn[4]), der für diese Teilchengröße das Spülverfahren vorzieht. F. Alten und E. Knippenberg benutzen für ihre eigenen Versuche für die feineren Fraktionen die Pipettenmethode und für die gröberen Anteile das Naß-Siebverfahren. Als Peptisierungsmittel haben P. Vageler und F. Alten[5]) schon früher Li_2CO_3 angegeben, das sich zur Vorbehandlung gut bewährt hat. Gelegentlich empfahl es sich, bei Böden, die größere Mengen lösliche Salze mit zweiwertigen Kationen enthielten, geringe Mengen Natron-Wasserglas hinzuzusetzen, oder eine vorherige Auswaschung mit LiCl vorzunehmen. Bei Untersuchung schwerer Böden aus aridem Klima zeigte sich, daß bei gleichen Zahlen für den absoluten Tongehalt die Böden in ihrem physikalischen Verhalten

[1]) Mitt. d. Intern. Bodenkundl. Ges. **2**, 322 (1926); durch Chem. Zentrbl. **98**, II, 1392 (1927). — [2]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **31**, 193 (1933). — [3]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **19**, 273 (1931). — [4]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **14**, 276 (1929); vergl. diese Ztschrft. **91**, 447 (1933). — [5]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **22**, 21, 43 (1931).

völlig voneinander abwichen. Kolloidchemisch ist diese Tatsache an sich nicht überraschend, wenn man bedenkt, daß durch die vollkommene Peptisation der Boden seine natürlichen Eigenschaften einbüßt. Außerdem erhellt daraus, daß der absolute Tongehalt in landwirtschaftlich-betriebswirtschaftlicher Hinsicht kein einwandfreies Kriterium für die Beurteilung der Schwere des Bodens ist. Alten und Knippenberg[1]) versuchten deshalb, durch Aufstellung des sogenannten Strukturfaktors die natürlichen Bodeneigenschaften zahlenmäßig festzulegen und einen Ausdruck für den Koagulationszustand zu gewinnen. Der Strukturfaktor wird in folgender Weise berechnet:

1. Wird die Tonfraktion durch Peptisation mit Li_2CO_3 (Ton I) festgestellt.

2. Wird die Tonfraktion ermittelt unter Vorbereitung lediglich mit ausgekochtem destilliertem Wasser (Ton II).

$$\frac{\text{Ton I} - \text{Ton II}}{\text{Ton I}} \cdot 100 = \text{Strukturfaktor}.$$

Bei Bestimmung des Strukturfaktors ist zu berücksichtigen, daß dieser Wert keine feststehende physikalische Größe, sondern lediglich einen konventionellen Wert darstellt, so daß nur Vergleiche möglich sind, wenn das Verhältnis Boden:Wasser immer gleich gehalten wird.

Die Verfasser erachten 25 *g* Boden: 1000 *ccm* Wasser als in jedem Fall zweckmäßig. An Hand von Beispielen kann gezeigt werden, in welcher Weise der Strukturfaktor mit chemischen Daten (Basenzusammensetzung) und mit physikalischen Eigenschaften der Böden (Endsteighöhe, Wasserbeweglichkeit usw.) übereingeht.

Im letzten Teil der Arbeit wird die Arbeitsweise von E. Ungerer[2]) in Betracht gezogen, der eine größere Peptisation nach seinem Verfahren (Basenaustausch mit LiCl und nachfolgender Dialyse) findet als nach der Vorbehandlung mit Li_2CO_3 unter Zusatz von Natron-Wasserglas.

Vageler und Alten ändern das Ungerersche Verfahren in der Weise ab, daß durch mehrfache Behandlung mit LiCl nach Absetzen und Abhebern der klaren Flüssigkeit der Schlamm mit Wasser bis zur Elektrolytfreiheit unter Zentrifugieren gewaschen und dann der Schlämmanalyse unterworfen wird. Die lästige Dialyse wird auf diese Weise umgangen. Vergleichszahlen zeigen bei diesem Vorgehen, daß durch die LiCl-Behandlung in Übereinstimmung mit Ungerer bei gewissen Böden eine größere Peptisation erreicht wird als nach der Behandlung mit Li_2CO_3 + Schutzkolloid.

Im allgemeinen ist bei normal zusammengesetzten Böden ohne größeren Salzgehalt die Differenz zwischen beiden Vorbehandlungsarten gering. Bei Böden mit viel H-Ionen im Komplex zeigt sich, daß bei der Li-Behandlung keine vollkommene Peptisation zu erreichen ist, so daß weder das Verfahren von Vageler und Alten, noch das von Ungerer

[1]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **21**, 323 (1931). — [2]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **26**, 330 (1932); vergl. diese Ztschrft. **101**, 374 (1935).

sicher zum Ziel führt. Es wird deshalb vorgeschlagen, die Vorbehandlung in folgender Weise durchzuführen:

25 *g* Boden werden in einer entsprechenden Apparatur mit etwa 500 Milli-Äquivalenten Calciumacetat unter Luftrührung 1—2 Stunden gewaschen. Nach Absetzenlassen wird die klare Flüssigkeit abgehebert und die Behandlung mit etwa 100 Milli-Äquivalenten Calciumacetat wiederholt. Nach erneutem Abhebern erfolgt die Auswaschung des Bodenrückstandes mit CO_2-freiem destilliertem Wasser bis zum Verschwinden der SO_4-Reaktion. Sollte der Fall eintreten, daß die Suspension sich nicht absetzt, wird durch Zusatz von 100 *ccm* Kalkwasser koaguliert. Die letzte Auswaschung ist in jedem Fall ohne $Ca(OH)_2$-Zusatz durchzuführen. Ist vollständige Auswaschung erreicht, setzt man 500 *ccm* 0,2%ige Lithiumoxalat-Lösung hinzu und rührt 3—4 Stunden mit Luft. Anschließend erfolgt die Überführung in den Schlämmcylinder von Köttgen. Die Werte für die Tonfraktion, die durch Vorhandensein von Li-Oxalat, Ca-Oxalat und LiOH erhöht wird, werden durch analytische Bestimmung dieser Beimengungen korrigiert. Die Belegzahlen zeigen gute Brauchbarkeit dieses Vorgehens an. Namentlich stark austauschsaure Böden sind auf diese Weise vollständig zu peptisieren.

E. Peyrot[1]) untersucht die Verwendbarkeit der Wolfschen Zentrifuge zur mechanischen Bodenanalyse. Es werden erhebliche Abweichungen von den Werten erzielt, die man nach dem Verfahren von Kopecky erhält. Bei Vornahme der Dekantation in mehreren Stufen nach Vorschlag des Verfassers können brauchbare Werte erzielt werden.

A. Till[2]) versucht, eine Nomenklatur der Böden in physikalischer Beziehung nach ihrer Zugfestigkeit zu geben. Die Kornzusammensetzung wurde nach mehreren Verfahren bestimmt und mit den Ergebnissen verglichen.

Über das Verhalten und die analytische Behandlungsweise des Seeschlamms berichtet P. Kaschinski mit L. Kotelnikow und K. Lasarew[3]) in drei Veröffentlichungen.

P. I. Andrianow[4]) beschreibt ein Calorimeter zur Bestimmung der Benetzungswärme. Vergleiche mit einem anderen Calorimeter und Kontrolle durch Messung kleiner auf elektrischem Weg zugeführter Wärmemengen waren befriedigend. O. Wehrmann.

Über die Bestimmung des Naphthalins in Geflügelläusepulver berichten D. S. Binnington und W. F. Geddes[5]). Naphthalin ist neben Schwefel, gepulvertem Tabak, rohem Phenol oder Kresol und Natriumfluorid ein sehr häufiger Bestandteil der Läusepulver; diese bestehen in der Hauptsache aus Talkum oder Asbest. Die Mehrzahl der

[1]) Annali Chim. Appl. **23**, 435 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 1238 (1934). — [2]) Fortschr. d. Landw. **8**, 361 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 106 (1934). — [3]) Hydrochem. Mater (russ.) **8**, 26, 49, 54 (1932); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 1537 (1934). — [4]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **29**, 186 (1933). — [5]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 461 (1934).

bisher beschriebenen Verfahren dient der quantitativen Bestimmung des Naphthalins in Kohlengasen und beruht auf der Überführung der ersteren in das Pikrat und dessen titrimetrischer Bestimmung durch Alkalititration.

Bei der zu beschreibenden Methode findet die Abtrennung des Naphthalins von den im Läusepulver noch vorhandenen Verbindungen durch Dampfdestillation statt. Um aber einer Verstopfung des Kühlers durch das übergehende Naphthalin vorzubeugen, wird 50%iger Äthylalkohol der Probe zugesetzt.

Die Apparatur besteht aus einem 800 *ccm*-Kjeldahlkolben, der einerseits durch einen Kjeldahlaufsatz mit einem absteigenden Kühler verbunden, andererseits über einen Dampfüberhitzer an einem Dampfkessel angeschlossen ist. Der Vorstoß des Kühlers reicht bis an den Boden eines Erlenmeyerkolbens, der zur Sicherung noch ein kleines Waschgefäß trägt.

Eine Probe, die ungefähr 0,5 *g* Naphthalin entspricht, bringt man in den Kjeldahlkolben und spült etwa im Hals hängengebliebene Substanz mit 100 *ccm* 50%igem Alkohol und 15 *ccm* verdünnter Schwefelsäure (1:4) in den Kolben. 75 *ccm* 95%iger Alkohol kommen in die Vorlage und einige *ccm* in das kleine Waschgefäß. 300 *ccm* werden nun abdestilliert. Nach Beendigung der Destillation wird der Kühler mit einigen *ccm* Alkohol ausgespült. Dann werden die Destillate vereinigt. Nun gießt man sie unter Rühren in 500 *ccm* gesättigte wäßrige Pikrinsäurelösung und macht die Fällung durch Stehenlassen in der Kälte vollständig. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit wenig 0,2%iger Pikrinsäurelösung gewaschen und so trocken als möglich gesaugt. Niederschlag und Filter werden daraufhin quantitativ in ein 400 *ccm*-Becherglas gebracht und mit 25 *ccm* 95%igem Alkohol und einem gemessenen Überschuß (50 *ccm*) von 0,1 n-Natronlauge übergossen und zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das restliche Alkali mit 0,1 n-Säure und Phenolphthalein als Indikator titriert.

1 *ccm* 0,1 n-Natronlauge entspricht 0,0128 *g* Naphthalin.

Überhitzter Dampf ist nicht wesentlich, doch erleichtert seine Anwendung die völlige Abtrennung des Naphthalins.

Die zugesetzte Schwefelsäure dient zur Abbindung des Nicotins. Ferner ist nach A. H. Allen[1]) die Destillation des Naphthalins in alkalischer Lösung nicht quantitativ.

Wesentlich ist ferner, daß die angewendete Pikrinsäure sehr rein ist. Das Erhitzen zum Zwecke der Zerlegung des Pikrates darf nicht länger als unbedingt notwendig fortgesetzt werden. Eine etwa auftretende Dunkelfärbung würde bei der Titration den Endpunkt schwer erkennen lassen. Um das freigewordene Naphthalin zu lösen, gibt man Alkohol zu.

Beleganalysen an reinem Naphthalin wie auch an künstlich zusammengemischten Läusepulvern ergaben sehr gut übereinstimmende

[1]) Commercial Organic Analysis, 5 th ed. III. S. 222.

Resultate. In allen Fällen wurde das Naphthalin zu 100% wiedergefunden.

Während nach besonderen Versuchen im Durchschnitt in 100 *ccm* Wasser sich 0,259 *g* Pikrat lösen, beträgt dessen Löslichkeit in 100 *ccm* 0,2%iger Pikrinsäurelösung nur 0,009 *g*. Der hier auftretende Fehler ist also verschwindend klein und fällt für das Endresultat nicht ins Gewicht. O. Frhr. v. Lupin.

Mineralöle. Für die Paraffinbestimmung in Mineralölprodukten haben R. Heinze und A. Zwergal[1]) eine Methode angegeben, die auf der Auflösung der Probe in einem bestimmten Volumen eines Lösungsmittels, wie Chloroform oder Äther, beruht, worauf die Lösung mit einem genau begrenzten Volumen eines Fällungsmittels, wie Kresol oder Alkohol, versetzt und der Paraffinniederschlag nach Filtration mit einer festgelegten Menge eines Waschmittels nachbehandelt wird. Das Rohparaffin wird nochmals gelöst und ausgefällt und durch Bestimmung des dabei eintretenden Gewichtsverlustes auf den Verlust, der bereits bei der ersten Fällung entstanden ist, geschlossen. Bei Asphalt enthaltenden Produkten müssen die Asphaltstoffe zuvor mit Bleicherde entfernt werden. Das gleichzeitig mitadsorbierte Paraffin wird aus der Erde nachfolgend mit Benzin wieder herausgelöst und nach Abdampfen des Benzins dem Ausgangsmaterial wieder zugegeben. Bei Ausgangsstoffen, die niedriger siedende Produkte oder Naphthene enthalten, müssen diese zuvor durch Erhitzen auf 280° unter einem Druck von 30 *mm* abdestilliert werden.

Vergleichende Wasserbestimmungen nach verschiedenen Methoden in Ölen, die nur wenige Zehntel Prozent Wasser enthalten, hat E. von Migray[2]) durchgeführt. Dabei hat sich folgende Ausführungsform der Xyloldestillationsmethode als besonders zweckmäßig erwiesen.

Je nach dem Wassergehalt werden 0,5—500 *g* der Probe in einem Destillierkolben mit 100—200 *ccm* wasserfreiem Xylol versetzt; das Xylol wird in eine Vorlage abdestilliert, die 0,5—5 *g* wasserfreies Kupfersulfat enthält. Nach Beendigung der Destillation wird die mit einem Glasstopfen abgeschlossene Vorlage kräftig geschüttelt, das Kupfersulfat in einem Goochtiegel gesammelt, mit Äther ausgewaschen, im Vakuumexsiccator durch etwa ¼stündiges Stehen von anhaftendem Äther befreit und durch Wägung die Gewichtszunahme festgestellt. Die dabei verwendeten Reagenzien, Äther und Xylol oder Benzol, müssen vollkommen rein sein, dürfen keinen Destillationsrückstand hinterlassen und werden vor Versuchsdurchführung mit wasserfreiem Kupfersulfat getrocknet.

Im Rahmen der Vereinheitlichung der Prüfverfahren ist kürzlich von dem Deutschen Verband für die Materialprüfungen der Technik[3]) der Erläuterungsbericht zum Normblattentwurf DIN

[1]) Öl u. Kohle **2**, 7, 154 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 882 (1934). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 348 (1935). — [3]) Chem. Ztg. **59**, 665 (1935).

DVM 3662 über die Prüfung von Schmiermitteln auf ihren Stockpunkt veröffentlich worden, auf den verwiesen wird.

Raffinierte sowie unraffinierte Öle und Fette können nach einer Mitteilung von S. H. Bertram[1]) leicht durch elektrische Widerstandsmessungen unterschieden werden. Der spezifische elektrische Widerstand der raffinierten Öle und Fette beträgt etwa $3—40 \cdot 10^9$ Ohm, der der nicht raffinierten $4—60 \cdot 10^7$ Ohm. Als Träger der größeren Leitfähigkeit der Rohöle werden gewisse Schleimstoffe angesehen. Hinsichtlich der Werte für den spezifischen elektrischen Widerstand von 40 verschiedenen Ölen sei auf die Originalarbeit verwiesen.

Untersuchungen über die Veränderung der analytischen Kennzahlen bei der künstlichen Alterung von Mineralölen haben nach einer Mitteilung von W. Obenaus[2]) folgende Ergebnisse erbracht:

Jede einzelne analytische Kennzahl eines Mineralöls bewertet durch ihre Veränderung bei der Alterung ein Öl in anderem Maße. Wenn man daher die Lebensdauer von Ölen gegenüber Alterungseinflüssen auf Grund einer einzigen Kennzahl beurteilen würde, müßte man somit zwangsläufig zu falschen Schlüssen gelangen. Nur bei einem sinngemäßen Vergleich der gesamten zur Verfügung stehenden Kennzahlen kann man sich ein ungefähres Bild von der Güte eines Öles machen. Für eine absolut einwandfreie Beurteilung der Alterungsbeständigkeit eines Öls ist man jedoch immer noch auf den praktischen Betriebsversuch angewiesen.

Über ein neuartiges Gerät zur Prüfung der thermischen Widerstandsfähigkeit von Schmierölen hat M. Fairlie[3]) kürzlich berichtet. Bei diesem werden 4 *l* Öl mittels einer Pumpe im Kreislauf mit einer Geschwindigkeit von 300 *ccm*/min durch ein auf 220^0 aufgeheiztes Rohrschlangensystem geleitet und daraufhin jeweils wieder auf 105^0 abgekühlt. Die gesamte Prüfdauer beträgt bis zu 150 Stunden, wobei die Temperaturen und die Strömungsgeschwindigkeit selbsttätig geregelt werden. Die Schlammbildung soll bei dieser Verfahrensweise in guter Übereinstimmung mit der Verharzung des Öls bei der Verwendung im Betrieb stehen.

Untersuchungen über den Verlauf des Verbrennungsvorganges im Motor hat kürzlich M. Brutzcus[4]) veröffentlicht. Das Prinzip der dabei angewendeten Methode beruht auf folgendem. Der Motor wird durch einen Fremdantrieb auf einer bestimmten gleichbleibenden Umdrehungszahl gehalten. Gleichzeitig wird ihm ein bekanntes Kraftstoffdampf-Luft-Gemisch zugeführt und jeweils bei dessen Veränderung die Zusammensetzung der Abgase untersucht. Einzelheiten hierüber sind in der Originalarbeit einzusehen.

H. Brückner.

[1]) Chem. Weekbl. **32**, 296 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 1106 (1935). — [2]) Angew. Chem. **48**, 587 (1935). — [3]) Oil Gas Journ. **33**, Nr. 45, S. 58 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 635 (1935). — [4]) Compt. rend. **200**, 2168 (1935).

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von
R. Fresenius. E. Schubert. W. Dehio.

Literatur. Eduard Spaeth, Chemische und mikroskopische Untersuchung des Harns. Ein Handbuch für Ärzte, Apotheker, Chemiker und Studierende, 6. völlig neubearbeitete Auflage von Hans Kaiser. 290 Seiten. Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig 1936. Preis geb. RM 19.50.

Die vorliegende 6. Auflage des bekannten Handbuches stellt eine völlig neue Bearbeitung dar. Hans Kaiser hat die nicht ganz einfache Aufgabe, den Umfang des Buches auf etwa die Hälfte zu verringern, mit Geschick gelöst. Er hat eine Reihe von entbehrlichen Abschnitten einfach gestrichen und viele alte Methoden ausgemerzt. Dafür hat er aber auch sämtliche Kapitel dem heutigen Stand der Wissenschaft entsprechend sorgfältig durchgearbeitet und zum Teil ganz neu gefaßt. In vielen Fällen wird auf die 5. Auflage des Buches verwiesen, ihr Besitz also vorausgesetzt. Die Mikroverfahren werden vielfach nur durch Literaturangaben herangezogen. Die praktische Verwendbarkeit des Buches hat durch die neue Bearbeitung sicherlich gewonnen. In seinem neuen Gewand wird das bekannte Buch die alten Freunde behalten und viele neue erwerben. R. Fresenius.

Über die Untersuchung von Jodpräparaten. Zur Bestimmung des Jodkaliumgehalts in Jodtinktur haben E. Rupp und G. Hamann[1]) in Übereinstimmung mit F. Weiß[2]), G. Warnecke[3]) und R. Weinland[4]) empfohlen, die Menge des Abdampfrückstandes gravimetrisch zu ermitteln, da bei der titrimetrischen Bestimmung des Jodkaliums Jodwasserstoff und jodierte Äthylabkömmlinge, die infolge innerer Umsetzung bei alternden Jodtinkturen vorhanden sein können, mitbestimmt werden. Zur Bestimmung des Abdampfrückstandes verwendet man ein Jenaer Reagensglas, das mit 5 *ccm* Jodtinktur beschickt wird, erwärmt vorsichtig über einer kleinen Flamme und kocht, bis der Alkohol entwichen ist und ein trockenes weißes Salz zurückbleibt; sublimiertes Jod wird hierauf durch weiteres Erwärmen aus dem horizontal gestellten Reagensglas ausgetrieben und der Rückstand nach dem Erkalten gewogen. Der Rückstand wird zweckmäßig noch auf Chlor und Brom geprüft. Zersetzte Jodtinkturen zeigen häufig einen beträchtlichen Säuregrad, der sich durch die Trübung von überschüssiger Thiosulfatlösung leicht erkennen läßt.

Trotz der Einfachheit der gravimetrischen Jodkaliumbestimmung empfiehlt G. Frerichs[5]) ein maßanalytisches Verfahren, das sich an die Gehaltsbestimmung des Jodeisensirups anlehnt und ebenso genau und einfach ist. Man bestimmt zunächst in 2 *ccm* Jodtinktur das freie Jod durch Titration mit 0,1 n-Thiosulfatlösung; in weiteren 2 *ccm* Jodtinktur

[1]) Apoth. Ztg. **45**, 67 (1930). — [2]) Apoth. Ztg. **42**, 969 (1927). — [3]) Apoth. Ztg. **42**, 1040 (1927). — [4]) Apoth. Ztg. **42**, 1223 (1927). — [5]) Apoth. Ztg. **45**, 161 (1930).

wird der Gesamtjodgehalt ermittelt, indem man das gebundene Jod durch Eisenchlorid in Freiheit setzt, das überschüssige Eisenchlorid mit Phosphorsäure unschädlich macht und mit 0,1 n- Thiosulfatlösung nach Zusatz von Kaliumjodid titriert. Die letztere Bestimmung wird wie folgt ausgeführt: 2 *ccm* Jodtinktur werden in einem Glasstopfenkolben von 200 *ccm* Inhalt mit 3 *ccm* Wasser und 4 *g* Eisenchloridlösung versetzt; nach 1stündigem Stehen werden 100 *ccm* Wasser, 10 *ccm* Phosphorsäure und 1 *g* Jodkalium hinzugefügt, worauf man sofort titriert. Von den für die Bestimmung des Gesamtjodgehaltes verbrauchten *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung werden die für die Bestimmung des freien Jods erforderlichen *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung abgezogen, woraus sich die für die Titration des gebundenen Jod erforderlichen *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung ergeben. Man kann auch das Kaliumjodid für sich allein bestimmen, wenn man das freie Jod vorher durch Kochen von 2 *ccm* Jodtinktur mit 40 *ccm* Wasser entfernt.

Entgegen verschiedenen Behauptungen, daß die Permanganat-Methode des D A B VI zur Bestimmung des Jodkaliums in der Jodtinktur völlig ungeeignet sei, weist J. Weichherz[1]) nach, daß auch mit Hilfe der Permanganat-Methode genaue Ergebnisse erhalten werden können, wenn man nach der von J. Weichherz und Z. Klinger[2]) bereits beschriebenen Methode arbeitet. Die Überwerte der Jodidbestimmung des D A B VI für Jodtinktur stammen teilweise aus Mangansuperoxydbildung, teilweise aus der durch Oxydation aus Jod entstehenden Jodsäure her. Die Mangansuperoxydbildung kann durch Zusatz von Manganosulfat verhindert werden; der gleiche Zusatz vermindert auch die Jodsäurebildung. Diese kann durch Zusatz von Kohlenstofftetrachlorid vor der Oxydation unterbunden werden. Die Reduktion der etwa doch in geringen Spuren gebildeten Jodsäure durch Oxalsäure wird durch Manganosulfat stark beschleunigt. Der Zusatz von Kohlenstofftetrachlorid verhindert zugleich auch die sonst durch die entweichende Kohlensäure entstehenden mechanischen Jodverluste. Über die Anwendbarkeit der Methode auf die Jodtinktur (D A B VI) wird wie folgt berichtet: Zu 2,5 *g* Jodtinktur (genau gewogen) werden 25 *ccm* Wasser, 2 *ccm* Schwefelsäure (1:3), 1 *ccm* gesättigte Manganosulfatlösung, 10 *ccm* Kohlenstofftetrachlorid und 10 *ccm* 0,1 n-Permanganatlösung und nach gehörigem Schütteln 5 *ccm* gesättigte Oxalsäurelösung hinzugefügt. Der verschlossene Kolben wird ½ Stde. beiseite gestellt. Hierauf verdünnt man mit Wasser auf 100—150 *ccm* und titriert das ausgeschiedene Jod mit 0,1 n-Thiosulfatlösung. Man erhält die Summe des freien und des Jodidjods. In einer getrennten Probe wird nach der Vorschrift des D A B VI das freie Jod bestimmt. Im Prinzip ist es genauer, das freie Jod durch Abdampfen zu entfernen, den Rest in 25 *ccm* Wasser zu lösen und sodann, wie oben beschrieben, das gebundene Jod zu bestimmen. Man kann das freie und gebundene Jod auch in einer Probe ermitteln; hierzu titriert man zunächst in der mit 25 *ccm* Wasser verdünnten Jod-

[1]) Arch. der Pharm. **267**, 36 (1929). — [2]) Chem. Ztg. **48**, 269 (1924); vergl. diese Ztschrft. **65**, 120 (1924/25).

tinktur nach Zusatz von 10 *ccm* Kohlenstofftetrachlorid das freie Jod und nach Zusatz von 2 *ccm* Schwefelsäure, 1 *ccm* Manganosulfatlösung, 30 *ccm* 0,1 n-Permanganatlösung und 5 *ccm* Oxalsäurelösung nach Verlauf von ½ Stde. das Gesamtjod.

Zur Prüfung von Jodtinktur teilt F. Hallermann[1]) folgendes Verfahren mit: In etwa 2 *g* Jodtinktur wird das freie Jod mit 0,1 n-Thiosulfatlösung bestimmt. In einer zweiten Probe wird das Gesamtjodid ermittelt; man wägt 2 *g* Jodtinktur ab, fügt 10 *ccm* Chloroform und 10 *ccm* Eisenchloridlösung D A B VI hinzu, läßt 1½ Stdn. unter öfterem Schütteln stehen, setzt 25 *ccm* 25%ige Phosphorsäure zu und titriert bis zur Entfärbung des Chloroforms.

Über die Jodtinktur nach der italienischen Farmacopea Ufficiale V Ausgabe berichtet G. C. Gualdoni[2]). Der Jodkaliumgehalt wird durch Wägung des Verdampfungsrückstandes bestimmt. Man kann auch einfacher verfahren, indem man nach der Titration des freien Jods das gesamte Jod durch Wasserstoffsuperoxyd in Freiheit setzt, mit Chloroform ausschüttelt und im Chloroform titriert. Zur Bestimmung des Gesamtjodgehaltes allein wird empfohlen, etwa 4 *g* Jodtinktur mit 1—2 *g* Zinkpulver zu behandeln und das Jod rhodanometrisch zu titrieren.

Zur Gehaltsbestimmung des Kalium- und Natriumjodids greift L. W. Winkler[3]) auf ein von ihm zur Bestimmung kleiner Jodmengen neben Chloriden und Bromiden bereits beschriebenes Verfahren[4]) zurück und empfiehlt folgende Methode: Von dem fein gepulverten und scharf getrockneten Kaliumjodid werden 0,830 *g* in Wasser zu 100 *ccm* gelöst; 20 *ccm* der Lösung werden in ein 100 *ccm* fassendes Meßkölbchen gegeben, in das vorher 10 *g* Kaliumbromid gestreut worden sind. Nun läßt man aus einer Bürette 19 *ccm* 0,1 n-Kaliumbromatlösung zufließen und fügt noch, nachdem sich das Bromid gelöst hat, 5 *ccm* Tetrachlorkohlenstoff hinzu; zuletzt wird mit 10 *ccm* rauchender Salzsäure angesäuert. Nach kräftigem Umschütteln läßt man weiter 0,1 n-Kaliumchromatlösung zutropfen, bis der Tetrachlorkohlenstoff praktisch farblos geworden ist. Es tritt nicht völlige Entfärbung des Tetrachlorkohlenstoffes ein, vielmehr ist der Endpunkt der Titration an einer blaß amethystartigen Färbung deutlich zu erkennen. Werden die verbrauchten *ccm* Maßlösung mit 5 multipliziert, so zeigt die erhaltene Zahl bei einer Einwage von 0.830 *g* den Kaliumjodidgehalt unmittelbar in Prozenten an.

P. Fleury und J. Courtois[5]) berichten über eine direkte Bestimmung der Jodide durch Argentometrie. Anwendung zur Bestimmung des Kaliumjodids in der jodidhaltigen Jodtinktur. Die Blaufärbung von Jodstärke tritt nur bei Gegenwart von Jodiden auf; diese Tatsache bildet die Grundlage für das Jodid-Bestimmungsverfahren. Es wurde festgestellt, daß man ungenaue Resultate erhält, wenn man eine Jod-Kaliumjodidlösung zu Silbernitratlösung

[1]) Apoth. Ztg. **45**, 252 (1930). — [2]) Boll. Chim. Farm. **69**, 6 (1930). [3]) Pharm. Zentralhalle **73**, 324 (1932). — [4]) Diese Ztschrft. **87**, 116 (1932). — [5]) Journ. de Pharm. et de Chim. [8] **18**, 478 (1931).

hinzufügt, während dagegen die Titration von jodhaltigen Jodidlösungen mit Silbernitratlösung gute Ergebnisse liefert. Zur Feststellung des Jodidgehaltes in Jodtinktur werden 5 *g* Jodtinktur auf 100 *ccm* mit Wasser aufgefüllt, hierbei fällt das meiste Jod aus: 10 *ccm* der überstehenden Flüssigkeit werden so lange erhitzt, bis die Flüssigkeit nur noch schwach gelb ist, hierauf setzt man einige *ccm* Stärkelösung und einige Tropfen Salpetersäure oder Schwefelsäure zu und titriert mit 0,01 n-Silbernitratlösung auf Gelb. Ist Jodwasserstoffsäure zugegen, so dampft man 1 *g* Jodtinktur zur Trockne ein, nimmt mit 10—12 *ccm* Wasser auf, erhitzt und verfährt weiter wie oben.

Verfahren zur Jodbestimmung in einigen pharmazeutischen Spezialitäten werden von G. Thomis[1]) mitgeteilt. Die Jodbestimmung in Jodtanninpräparaten führt man in der Weise aus, daß man zuerst das Tannin mit ammoniakalischer Zinkacetatlösung fällt und im Filtrat das Jod nach Charpentier-Volhard bestimmt. Es werden 100 *g* Sirup oder 10 *g* Sirupextrakt auf 250 *ccm* verdünnt und mit 50 *ccm* Malvezin-Reagens versetzt. (Das Reagens besteht aus einer Lösung von 10 *g* Zinkoxyd, 15 *g* Eisessig und 80 *g* Ammoniak auf 1 *l* Wasser.) Hierauf stellt man auf 500 *ccm* ein, versetzt 200 *ccm* des Filtrates mit 2—3 *ccm* konz. Salpetersäure, 250 *ccm* 0,1 n-Silbernitratlösung und titriert mit 0,1 n-Ammoniumrhodanidlösung zurück. Wenn das Filtrat gefärbt ist, so säuert man mit Schwefelsäure an und bewirkt durch Zusatz eines Körnchens Zink die Entfärbung. Für die Jodbestimmung in Jodpepton wird folgendes Verfahren beschrieben: Man verdünnt 15 *g* Flüssigkeit auf 200 *ccm*, bringt 20 *ccm* in einen Tropftrichter, setzt 20 *ccm* Chloroform und 2 *ccm* rauchender Salpetersäure zu und schüttelt. Die Hauptmenge des Jods sammelt sich in der Chloroformschicht; das Ausschütteln wird noch 2mal mit je 10 *ccm* Chloroform wiederholt. Hierauf verdünnt man das Chloroform mit 60 *ccm* Alkohol, neutralisiert mit einigen Tropfen Natriumbicarbonatlösung und titriert mit 0,1 n-Thiosulfatlösung.

Zur Bestimmung des Jodes im Chinin-Wismutjodid teilen C. Stainier und L. Leclercq[2]) mit, daß die Methode des französischen und belgischen Arzneibuches falsche Werte ergibt. Das im belgischen, französischen und spanischen Arzneibuch offizinelle Präparat, das ein Doppelsalz der Formel $(BiJ_3)_2 \cdot C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 2\,HJ$ darstellt, enthält von der Darstellung her erhebliche Mengen von Chlor, die wegen der zersetzenden Wirkung des Wassers nicht vollkommen ausgewaschen werden können. Die Verfasser schlagen zur Jodbestimmung daher folgendes Verfahren vor: 0,2 *g* werden mit 6 *ccm* einer Mischung, die aus gleichen Teilen 30%iger Natronlauge und 20%iger Weinsäurelösung besteht, verrieben und mit 40—50 *ccm* Wasser verdünnt, worauf man 15 Minuten absetzen läßt. Wismut und Jod bleiben in Lösung; man filtriert vom Chininniederschlag in einen Scheidetrichter ab und wäscht mit 200 bis 300 *ccm* Wasser nach, bis Jod nicht mehr mit Silbernitrat nachzuweisen

[1]) Journ. de Pharm. et de Chim. [8] **15**, 597 (1932). — [2]) Journ. Pharm. Belg. **14**, 601 (1932).

ist. Filtrat und Waschflüssigkeit werden mit 15 *ccm* einer 10%igen Natriumnitritlösung und mit 60 *ccm* Schwefelkohlenstoff versetzt, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Schwefelkohlenstoff erschöpfend ausgeschüttelt; das Jod wird in den vereinigten Lösungen mit Natriumthiosulfat über Calciumcarbonat titriert. Die Verfasser zeigten in einer anderen Mitteilung[1]), daß sich der störende Einfluß eines Überschusses von Oxydationsmitteln bei der Titration mit Thiosulfat beheben läßt, wenn man die Lösung mit Calciumcarbonat neutralisiert.

Für die quantitative Bestimmung des Kaliumjodids in Unquentum Kalii jodati D A B VI schlägt K. Schulze[2]) folgendes Verfahren vor: 1 *g* Jodkaliumsalbe wird in einem Becherglas in 10 *ccm* Chloroform gelöst; nach Zusatz von 10 *ccm* Wasser und kurzem Umschwenken wird das Gemisch in einen Scheidetrichter gegossen und das Becherglas mit 10 *ccm* Chloroform und 2mal mit je 10 *ccm* Wasser nachgespült. Die Flüssigkeiten werden einmal kräftig durchgeschüttelt; hierauf wird die Chloroformschicht abgelassen, nochmals mit 10 *ccm* Chloroform geschüttelt und getrennt. Die im Scheidetrichter zurückgebliebene, wäßrige Flüssigkeit wird mit 20 *ccm* verdünnter Schwefelsäure, 5 *ccm* Wasserstoffsuperoxydlösung und 10 *ccm* Chloroform versetzt; nach ½stündigem Stehen schüttelt man kräftig, läßt die violette Chloroformschicht in einen Jodkolben ab, schüttelt die wäßrige Flüssigkeit noch 2mal mit je 10 *ccm* Chloroform aus und titriert unter Zusatz von 20 *ccm* Wasser mit 0,1 n-Thiosulfatlösung. Unter der Voraussetzung, daß die Salbe keine Verunreinigungen mit anderen Halogenen (NaCl) enthält, kann auch kürzer verfahren werden, indem man 1 *g* Salbe in 10 *ccm* Chloroform löst, 10 *ccm* Wasser hinzugibt, das Gemisch in einen Jodkolben gießt, mit 10 *ccm* Chloroform und 10 *ccm* Wasser nachspült, schüttelt und unter Zusatz einiger Tropfen Kaliumchromatlösung mit 0,1 n-Silbernitratlösung titriert. 1 *ccm* 0,1 n-Silbernitratlösung entspricht 0,016602 *g* Kaliumjodid.

E. Rupp und G. Hamann[3]) schlagen zur Gehaltsbestimmung von Jodkaliumsalbe folgende Methoden vor: 2 *g* Kaliumjodidsalbe werden mit 10 *ccm* Wasser erwärmt; das Fett wird vorsichtig ausgeschmolzen und die wäßrige Flüssigkeit nach dem Erkalten durch ein Watteflöckchen in eine 200 *g*-Glasstopfenflsache abfiltriert. Das zurückbleibende Fett wird nochmals mit 5 *ccm* Wasser geschmolzen, die wäßrige Flüssigkeit nach dem Erkalten wieder in die Glasstopfenflasche filtriert und das Watteflöckchen mit 5 *ccm* Wasser nachgespült. Zu den Filtraten gibt man 5 *ccm* Eisenchloridlösung D A B VI, läßt 2 Stdn. stehen, verdünnt mit 100 *ccm* Wasser, fügt 10 *ccm* Phosphorsäure D A B VI hinzu, löst das Jod nach Umschütteln in 10 *ccm* Chloroform und titriert mit 0,1 n-Thiosulfatlösung. Entsprechend einem Jodkaliumgehalt von 9,5—10,5% sollen für 2 *g* Salbe nicht mehr als 12,6 und nicht weniger als 11,4 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung verbraucht werden. Einfacher kann man verfahren, wenn man 2,5 *g* Salbe und 24,5 *g* Wasser bis zum Klar-

[1]) Journ. Pharm. Belg. **14**, 283 (1932). — [2]) Apoth. Ztg. **47**, 1062 (1932). — [3]) Apoth. Ztg. **46**, 1642 (1931).

schmelzen erhitzt und nach dem Erkalten der Fettschicht 20 *g* des Wasserauszuges (= 2 *g* Salbe) durch ein Watteflöckchen abfiltriert, 6,5 *g* Eisenchloridlösung zufügt und wie oben weiter verfährt. Zur Bestimmung des Mindestgehaltes an Jodkalium eignet sich folgende colorimetrische Prüfung: 2 *g* Salbe erwärmt man mit 100 *ccm* Wasser zum Schmelzen, schwenkt um und läßt in Ruhe erkalten. 50 *ccm* des durch ein Watteflöckchen filtrierten wäßrigen Auszuges gießt man in einen 100 *ccm*-Meßcylinder oder besser in einen Colorimetercylinder, versetzt mit 2 *g* Bromkalium, 0,05 *g* Natriumnitrit, 2—3 *ccm* verdünnter Schwefelsäure, schüttelt kräftig und füllt mit Wasser auf 100 *ccm* auf. Die Jodfarbe darf nicht heller sein, als die einer Lösung von 0,095 *g* Kaliumjodid, welche mit dem gleichen Jodentbindungsansatz bereitet und auf 100 *ccm* ergänzt worden ist.

L. Cuny und J. Robert[1]) haben Bemerkungen zur Thyroxin-Jodbestimmung im Schilddrüsenpulver gemacht. Vergleichende Nachprüfungen des Verfahrens der B. P. 1932 und der Methode von J. P. Leland und G. L. Foster[2]), die das Verfahren der B. P. 1932 für unbrauchbar erklärten, ergaben, daß die letztere Methode, an bekannten Thyroxinmengen gemessen, zu geringe Werte liefert. Die Bestimmungsmethode von Leland und Foster beruht darauf, daß es möglich ist, aus einer Lösung von Thyroxin, Dijodtyrosin und Kaliumjodid in 2 n-Natronlauge durch geeignetes Ausschütteln mit Butylalkohol das Thyroxin zu 98% in die Butylalkoholphase überzuführen, während die anderen Jodverbindungen fast vollständig in der Natronlauge bleiben. Nach Cuny und Robert ist das Verfahren der B. P. 1932 vorzuziehen, wenn man sich mit den zu erreichenden annähernden, aber mit den biologisch ermittelten parallel gehenden Werten begnügt.

E. Schubert.

Zur Wertbestimmung von Tinkturen hat C. Risch[3]) ein Verfahren ausgearbeitet, welches auf der Diaphanometrie beruht, doch muß man dazu eine einheitliche Apparatur und Methode anwenden und Kennzahlen für alle Tinkturen ausarbeiten. Für Tinktura Aurantii ließ sich nach Risch[4]) aus den Diaphanometriewerten erkennen, daß die Droge nach viertägiger Maceration bei 18—20° vollständig extrahiert war. Auch der Gehalt an ätherischem Öl läßt sich genau auf diese Weise feststellen, so daß die Verwendung alter oder nicht expulpierter Ware zu erkennen ist. Als Grenzzahlen gibt Risch an: Nebulatzahl = Tanninzahl = 15—30, Säurezahl = Alaunzahl = Mayer-Zahl = 15—12, Laugenzahl = 20—40.

W. Dehio.

---

[1]) Journ. de Pharm. et de Chim. [8] **18**, 233 (1933). — [2]) Journ. of Biol. Chem. **95**, 165 (1932). — [3]) Pharm. Ztg. **77**, 302 (1932); vergl. diese Ztschrft. **98**, 73 (1934). — [4]) Pharm. Ztg. **77**, 1063 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 3756 (1932).

Namen- und Sachverzeichnis

zum 107. Band.

Namenverzeichnis.

Aas, J. M. Kreis-Reaktion bei ungesättigten fetten Ölen 146.

Abresch, K. Kalimeter zur Bestimmung von Alkalien 425. — Elektroanalytische Bestimmung der Alkalien 426.

Adair, G. S. und Keys, A. B. Mikrobestimmung der Gesamtbasen in biologischem Material durch Elektrodialyse 306.

Adams, H. W. Bestimmung von freiem Chlor in Wasser 3, 7.

Adams, M. H. siehe Taylor, T. C.

Adler, S. siehe Reifenberg, A.

Ainsworth, N. J. Klinische Bedeutung von Spuren Fluor in Wasser 370.

Albert, R. Bestimmung der Nährstoffaufnahme von Waldböden 442.

v. Alfthan, K. Nachweis von freiem Chlor in Wasser 5, 8.

Allport, N. L. Bestimmung des elementaren Schwefels in pharmazeutischen Salben und Pastillen 221.

Alten, F. siehe Vageler, P.

Alten, F. und Knippenberg, E. Vorbehandlung der Böden für die Schlämmanalyse 453.

Alterthum, H. und Rompe R. Nachweis von Stickstoffspuren in Edelgasen 126.

Anderson, H. L. siehe Whitnah, C. H.

Anderson, R. J. Bestimmung des Phosphors in der Pflanze 224.

Andrews, J. S. und Bailey, C. H. Bestimmung des Phosphors in der Pflanze 224.

Andrews, S. und Milroy, J. A. Mikrobestimmung freier und gebundener Pentosen 319.

Andrianow, P. I. Calorimeter zur Bestimmung der Benetzungswärme des Bodens 455.

Antoniana, C. und Nicolini, M. Bestimmung der Kali- und der Phosphorsäurebedürftigkeit von Böden 441.

Arpin, M. Feststellung der Ursache des Vorkommens geringer Mengen Farbstoff in Brot und Mehl 148.

Atanasiu, J. A. und Babor, M. Elektrolytische Abscheidung von Cer 425.

Atanasiu, J. A. und Velculescu, A. J. Allgemeines System bimetallischer Elektroden für elektrometrische Titrationen 429.

Atkinson, H. Bariumwerte des Butterfettes verschiedener Tierarten 144.

Augusti, S. Tüpfelreaktion auf Kupfer und Eisen mit p-Aminophenol 277. — Tüpfelreaktion auf Mangan 280. — Mikrochemischer Nachweis von Jod-Ion 282.

Awe, W. Bestimmung des Jod- und Kaliumjodidgehaltes in Jodtinktur 78.

Babor, M. siehe Atanasiu, J. A.

Bach, W. Absorptionsgerät zum Aufsetzen auf Glasflaschen 203.

Bachman, G. B. Manostat für das Konstanthalten von Drucken zwischen 0 und 850 *mm* Quecksilber 204. — Manometrischer Druckregler 422.

Bailey, C. H. siehe Andrews, J. S.

Baisse, J. siehe Pien, J.

Balarew, D. Adsorption in Salzkrystallen 85, 86.

Balarew, D. und Kolarow, N. Die Nebelbildung bei der Destillation 30. — Zur Kenntnis der inneren Adsorption in Salzkrystallen 85.

Baldanzi, L. siehe Bellucci, I.

Balks, R. siehe Rintelen, P.

Barbier, E. Extraktionsverfahren zur Bestimmung der Kalibedürftigkeit des Bodens 445.
Barbour, J. H. siehe Ritter, G. J.
Barr, G. und Thorogood, A. L. Bestimmung kleiner Mengen Fluor in Wasser 370.
Basilewitsch, A. S. Thermoelektrische Pyrometer in der Laboratoriumspraxis 205.
Basu, G. L. siehe Goswami, M.
Bavendamm, W. Toximetrische Bestimmung von Holzkonservierungsmitteln 237.
Baymiller, C. C. siehe Merrill, F. D.
Beckmann, E. Trennung von Jod- und Jodwasserstoffsäure 78.
Beeli, Ch. siehe Treadwell, W. D.
Belcke, E. siehe de Brouckère, L.
Bell, R. P. siehe Lidwell, O. M.
Bellucci, I. und Baldanzi, L. Bestimmung von Jod und Brom in Aschenlösungen von Blut und tierischen Geweben 315.
Bengtsson, N. Bestimmung des Nitratstickstoffs im Boden 450.
Beninson, S. siehe Weinberg, G. I.
Berezický, S. siehe Heyrovský, J.
van den Berge. Toximetrische Bestimmung von Holzkonservierungsmitteln 237.
Bergmann. Nachweis von freiem Chlor in Wasser 1, 7.
Berisso, B. siehe Martini, Ardoino.
Berlie, J. Bestimmung der Ranzidität von Mehlen, Grießen und Teigwaren 147.
Bernal, J. D. und Crowfoot, D. Bestimmung der Dichte kleiner Krystalle 117.
Bertiaux, M. Colorimetrische Bestimmung von Eisen 367.
Bertram, S. H. Unterscheidung von raffinierten und unraffinierten Ölen und Fetten 458.
Bertrand, G. und Levy, Georgette. Bestimmung kleiner Mengen Aluminium in Pflanzen 228.
Besemann, F. Verwendung von Methylrot bei der Bestimmung von freiem Chlor 2, 7.
Beythien, A. Nachweis fleischrötender Chemikalien 141.
Billing, W. M. siehe Grant jun., L. S.
Biltz, H. Qualitative Analyse unorganischer Substanzen. 13. und 14. Auflage 360. — Die neuere Harnsäurechemie. Tatsachen und Erklärungen 433.
Binnington, D. S. und Geddes, W. F. Bestimmung des Naphthalins in Geflügelläusepulver 455.
Blanchette, W. A. Untersuchungsmethoden für frischen Beton 72.
Bleyer, B. siehe Sichert, K.
Bloor, W. R. Reaktion auf Cholesterin 319.
Blumendal, H. B. siehe van Nieuwenburg, C. J.
Bobin, J. Bestimmung des spezifischen Gewichts fester Körper 117.
de Boer, H. H. Einfluß des Alterns auf die Zusammensetzung des Honigs 373.
Bogen, E. Universalindikatoren 187.
Bolliger, A. Volumetrische Mikrobestimmung von Kalium in Geweben, Blut und Serum 307.
Bollmann, A. siehe Wiessmann, H.
Boruff, C. S. siehe Buswell, A. M.
Boruff, C. S., Vellenga, S. I. und Phelps, R. H. Bestimmung von freiem Chlor in Wasser 3, 7.
Bose, M. K. siehe Rây, P.
Boutaric, A. Bestimmung der Undurchsichtigkeit an der Ausflockungsschwelle eines Kolloids 227.
Branham, J. R. Fehlermöglichkeiten in der Gasanalyse 121.
Braunsdorf, K. und Reidemeister, W. Untersuchung von Eiern 139.
Brdička, R. Polarographische Bestimmung von Cystin und Cystein in Hydrolysaten von Proteinen 132, 381.
Brenner, B. Verwendung von Platin-Thermoelementen 424.
Briau, A. siehe Terlet, H.
Brophy, Doris siehe Harwood, R. U.
de Brouckère, L. und Belcke, E. Opakimetrische Bestimmung des Aluminiums 226.
de Brouckère, L. und Gillet, A. E. Colorimetrische Bestimmung von Eisen 366.
Bruce, W. F. Extraktionsgerät für die Extraktion flüssiger Systeme 202.
v. Bruchhausen, F. Mikrobestimmung des Glycerins 140.
Brückner, Hermann. Die Biochemie des Tabaks 368.
Brückner, Horst siehe Bunte, K.

Brüggemann, E. O. siehe Schenck, H.
Brukl, A. Heteropolysäuren von Germanium 279.
Brunck, O. Quantitative Analyse 47.
Brunn, J. H. Rückflußregler für die fraktionierte Laboratoriumsdestillation von Gemischen 201.
Brutzcus, M. Untersuchungen über den Verlauf des Verbrennungsvorganges im Motor 458.
de Bruyn, C. A. L. Untersuchung von gefärbtem Holz auf Brennbarkeit 232.
Buchan, J. L. siehe Francis, A. G.
Budde, H. Bestimmung von Veronal bei der Untersuchung von Organen 375.
Budenbender, E. siehe Strohecker, R.
Buisson, M. siehe Griffon, H.
Bullock, B. und Kirk, P. L. Volumetrische Mikrobestimmung von Chlor, Brom und Jod 287. — Bestimmung von Kalium 288.
Bunte, K., Brückner, H. und Ludewig, W. Bestimmung des Verhaltens von Kohlen bei der Erweichung und Koksbildung 73.
Burger, G. siehe Mayr, C.
Burkser, E. S. und Kutschment, M. L. Tüpfelreaktion auf Caesium 281.
Burns, R. H. Untersuchung über die Angreifbarkeit von Emaille 222.
Burrell, G. A. und Oberfell, G. G. Verbrennung von Wasserstoff und Kohlenoxyd in Gasgemischen mit Kupferoxyd 68.
Busse, E. und Görlich, P. Neigungswaage mit lichtelektrischer Ablesevorrichtung 203.
Buswell, A. M. Bestimmung von freiem Chlor in Wasser 3, 7. — Siehe auch Tarvin, D.
Buswell, A. M. und Boruff, C. S. Bestimmung von freiem Chlor in Wasser mit o-Tolidin 2, 7.

Cade jun., G. N. siehe Porter, L. E.
van Calker, J. und Pittoni, A. Elektrolytische Anreicherung von Arsen in biologischen Flüssigkeiten 359.
Campell, J. R. und Gray, Th. Verbrennung von Methan mit Kupferoxyd 68.
Cassoni, B. siehe Szegö, L.
Cattelain, E. Verunreinigung des käuflichen Methylenblaus 371.
Chaudron, G. siehe Moreau, L.
Chiles, H. M. Colorimetrische Bestimmung von Stickstoff in organischen Verbindungen 435.
Chlopin, N. J. Zur Abscheidung von Mangan an der Quecksilberkathode 104.
Christen, C. Schnellbestimmung des Stickstoffs in organischen Verbindungen 215. — Siehe auch Gollan, J.
Cimerman, Ch. und Wenger, P. Mikrobestimmung von Zink 284.
Ciochina, J. Eine neue Methode und ein neuer Apparat zur Bestimmung des spezifischen Gewichts von Flüssigkeiten 108.
Ciusa, R. und Terni, A. Nachweis von Jod-Ion 282.
Clarke, H. T. siehe Zahnd, H.
Clavera, J. M. und Martin, F. M. Pyknometer von hoher Genauigkeit 117.
Clemo, G. R. und Mc Quillen, A. Mikropyknometer für Dichtebestimmungen sehr geringer Flüssigkeitsmengen 116.
Clifford, P. A. siehe Wichmann, H. J.
Cocosinschi, Al. St. Die Prüfung von Gegenständen auf Galalith oder Horn 197.
Coffari, E. Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff in organischen Verbindungen 215.
Coffin, C. C. Wärmeregler aus Glas mit Quecksilberfüllung 423.
Coffman, A. W. siehe Layng, T. E.
Cohen, A. Bestimmung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration 188.
Collins jun., J. F. siehe Kemp jun., L. C.
Comité Central des Houillères de France. Verfahren und Geräte für zeitweilige und laufende Kohlensäurebestimmungen in Rauchgasen 118.
Conn, L. W., Johnson, A. H., Trebler, H. A. und Karpenko, V. Bestimmung kleiner Mengen Kupfer in Milch 142.
Contardi, A. und Ferri, C. Katalytische Methode zur Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Substanzen 206.

Cook, St. G. Bestimmung des Diphenylamingehaltes in rauchlosen Pulvern 77.
Coste, J. H. und Garratt, D. C. Untersuchungen über die Angreifbarkeit von Emaille durch organische Säuren 222.
Courtois, J. siehe Fleury, P.
Crossley, H. siehe Strafford, N.
Crowfoot, D. siehe Bernal, J. D.
Mc Crumb, F. R. Bestimmung von freiem Chlor in Wasser 3, 7.
Mc Crumb, F. R. und Kenny, W. R. Nachweis von freiem Chlor in Wasser mit o-Tolidin 3, 7.
v. Csiky, J. Austauschvorgänge im Boden unter dem Einfluß von Kationen 445.
Cuny, L. und Robert, J. Thyroxin-Jodbestimmung im Schilddrüsenpulver 464.
Čuta, F. und Kámen, K. Bestimmung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration 189.

Dahl, A. I. siehe Roeser, W. F.
Daji, I. A. Ermittlung der Cellulose im Boden 448.
van Dam, L. Bestimmung des in 1 *ccm* Wasser gelösten Sauerstoffs 370.
Danckwortt, P. W. und Jürgens, E. Messung der Durchlässigkeit von Gläsern für ultraviolettes Licht 127.
Daniel, H. A. und Harper, H. J. Colorimetrische Bestimmung von Eisen 367.
Davenport, J. E. siehe Evans, R. N.
Dávid, L. Nachweis gleichzeitiger Anwesenheit von Luminal und Veronal 375.
Davies, B. Nachweis von gewässerter Milch 143.
Davies, W. Anwendung der Preglschen Rohrfüllung bei der Makrobestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs 60.
Davis, W. S. und Kelly, C. B. Nachweis von freiem Chlor in Wasser mit o-Tolidin 3, 7.
Dawitaschwili, E. siehe Tananajew, Iw.
Deemer, R. B. und Schricker, J. A. Bestimmung des Arsens in Pflanzenmaterialien 224.
Deines, G. und Kleinschmit, R. Untersuchung von Forstböden 446.
Deiß, E. Das Verhalten der Überchlorsäure bei analytischen Arbeiten. Zu beachtende Vorsichtsmaßregeln 8.
Dekeyser, W. Bestimmung der Oberflächenspannungen nach der Abreißmethode 430.
Delépine, M. siehe Léonardon, M.
Denigès, G. Mikrocolorimetrische Bestimmung von Coffein in Kaffeesurrogaten 296.
Denison, I. A. Bestimmung der Gesamtacidität von Böden 446.
Dennis, L. M. Nachweis von Germanium 280.
Dennstedt, M. Verwendung von Kieselgur für die Analyse von Petroleum und Mineralölen 57.
Dernbach, W. siehe Kofler, L.
Deutsch, Valéria, siehe Paić, M.
Deutscher Verband für die Materialprüfungen der Technik. Prüfung von Schmiermitteln 457.
Deviatnin, V. A. und Dorosenko, V. M. Bestimmung von Vitamin C 373.
Diehl, R. siehe Köttgen, P.
Djaparidze, E. siehe Tananajew, Iw.
Donaldson, R. N. Bestimmung des Restgehaltes an Leichtbenzin in entbenziniertem Erdgas 152.
Dorosenko, V. M. siehe Deviatnin, V. A.
Drawe, P. Bestimmung von Blei in Krystallgläsern 156.
Dreckter, F. Colorimeterkasten 126.
Dreyspring, C. siehe Krügel, C.
Drogoul, G. siehe Scurti, F.
Dubský, J. V. und Langer, A. Zwei neue Universalindikatoren 187, 188.
Dubský, J. V., Okáč, A. und Trtílek, J. Nachweis von Wismut 278.
Dubský, J. V. und Wagner, E. Nachweis von Magnesium und Aluminium mit Naphthazarin 280.
Duroudier, R. Bestimmung von Calcium und Magnesium in Wässern 369.
Durrer, R. Erzeugung von Eisen und Stahl 360.

Eck, F. siehe Zwieg, W.
Eder, R. Krystalloptische Untersuchung von Theobromin 297.
Edgcombe, L. J. siehe King, J. G.

Edmonds, S. M. siehe Walden, G. H.
Egnér, H. Bestimmung der Phosphorsäurebedürftigkeit des Bodens 444.
Eisenbrand, J. Lichtdurchlässigkeit einer gewöhnlichen Glasplatte bestimmter Dicke 127.
Ekkert, L. Reaktion des Veronals, Luminals, Atophans und Novatophans 376. — Reaktionen des Adalins und Bromurals 377.
Elvehjem, C. A. Bestimmung von Eisen in Milch und biologischem Material 363, 364. — Siehe auch Todd, W. R.
Elvehjem, C. A. und Hart, E. B. Einfluß von Phosphaten auf die Rhodaneisenfärbung bei der Bestimmung von Eisen 363.
Erdey-Grúz, T. siehe Fajans, K.
Evans, R. N. und Davenport, J. E. Bestimmung der brennbaren Anteile in Rauchgasen 121.

Fairlie, M. Gerät zur Prüfung der thermischen Widerstandsfähigkeit von Schmierölen 458.
Fajans, K. und Erdey-Grúz, T. Adsorption von Ionen an salzartigen Verbindungen 138.
Fajans, K. und Wüst, J. Physikalisch-chemisches Praktikum. 2. Auflage 200.
Feigl, F. und Frehden, O. Nachweis von Enzymen 383.
Feist, K. und Klatt, F. Bestimmung der Alkoholzahl von Tinkturen 78.
Felton, L. D. Colorimetrische Bestimmung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration 188.
Ferguson, W. S. Colorimetrische Bestimmung von Carotin 126.
Ferri, C. siehe Contardi, A.
Fessenko, N. G. siehe Orlenko, A. F.
Findlay, W. P. K. Toximetrische Bestimmung von Holzkonservierungsmitteln 237.
Fischer, Hellmut und Leopoldi, Grete. Nachweis und Bestimmung kleiner Zinkmengen mit Dithizon 241.
Fitzsimons, O. Capillarviscosimeter 136.
Flanders, F. F. und Truitt, Anna D. Bestimmung von Butterfett in Gegenwart von Cocosöl 143.
Flanzy, M. Vorkommen von Methylalkohol in Trester- und Fruchtbranntweinen 373.
Fletcher, H. H. siehe Taylor, T. C.
Fleury, P. und Courtois, J. Bestimmung von Kaliumjodid in jodidhaltiger Jodtinktur 461.
Folin, O. und Macallum, A. B. Bestimmung von Tyrosin 380.
Folin, O. und Shaffer, Ph. A. Bestimmung der Harnsäure im Harn 380.
Forsberg, O. Bestimmung von freiem Chlor in Wasser 3, 7.
Fort, J. Colorimetrische Bestimmung der Phosphorsäure im Boden 445.
Foster, G. L. siehe Leland, J. P.
Francis, A. G., Harvey, C. O. und Buchan, J. L. Colorimetrische Bestimmung von Blei 301.
Frehden, O. siehe Feigl, F.
Frerichs, G. Bestimmung von Kaliumjodid in Jodtinktur 459.
del Fresno, C. und Vazquez, J. Bestimmung von Rubidium und Caesium 347.
Fritzmann, E. siehe Sackur, O.
Fuchs, K. siehe Vieböck, F.
Fuchs, L. Bestimmung von Veronal neben sauren Substanzen bei der Untersuchung von Organen 375.
Fulton, J. W. siehe Russell, W. W.
Furnstal, A. H. Transportable Kugelmühle 204.

Gabrielsen, E. K. siehe Treschow, C.
Gad, G. siehe Haase, L. W.
Gäumann. Toximetrische Bestimmung von Holzkonservierungsmitteln 237.
Gallenkamp & Co. Torsionsviscosimeter 136.
Garelli, F. und Saldini, B. Colorimetrische Bestimmung von Schwefel in organischen Verbindungen 218.
Garnier, R. und Sabetay, S. Analysenmethoden von bulgarischem Rosenöl 147.
Garratt, D. C. siehe Coste, J. H.
Gatward, W. A. Verwendbarkeit von Chromel und Alumel als Baustoff für Thermoelemente 424.
Gauthier, J. Untersuchungen zur Bestimmung der Elemente in organischen Verbindungen nach ter Meulen 220.

Gawalowski, H. siehe Jantsch, G.
Geddes, W. F. siehe Binnington, D. S.
Geel, W. siehe Pieters, H. A. J.
Georgobiani, M. siehe Tananaew, I.
Gerritz, H. W. Aufschluß biologischer Materialien zum Zweck der Phosphorbestimmung 80.
Geyr, J. siehe Kofler, A.
Gibbs, G. E. und Kirk, P. L. Bestimmung von Harnstoff und Ammoniak 317.
Giese, H. siehe Schwarz, R.
Gill, A. H. siehe Wiley, W. J.
Gillet, A. E. siehe de Brouckère, L.
Glassmann, B. und Rosenblum, D. Über eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Lynoxyns im Linoleumzement. 2. Mitteilung 194.
Görlich, P. siehe Busse, E.
Gössl, V. Wesen und Auswirkung verschiedener Arten der Vorbehandlung des Bodens auf die mechanische Analyse 452.
Goldowski siehe Prot.
Gollan, J. und Christen, C. Bestimmung der Carbonate und organischen Stoffe im Boden 448.
Gore, H. C. und Steele, H. K. Bestimmung der Verzuckerungskraft von Malzdiastase 149.
Goswami, H. Ch. und Sarkar, P. B. Abänderung der Mikrobestimmung von Schwefel in organischen Verbindungen 217.
Goswami, M. und Basu, G. L. Unterchlorigsäurewert, eine neue Fettkonstante 145.
Goubeau, J. Über die Verwendung des Raman-Effektes in der analytischen Chemie 199.
Gowens, G. J. siehe Roeser, W. F.
Grasholm, A. Bestimmung der Phosphorsäure als Molybdänphosphorsäure 161.
Grant jun., L. S. und Billing, W. M. Heißextraktionsgerät für größere Substanzmengen 45.
Gray, Th. siehe Campell, J. R.
Gregor, J. B. siehe Wetlaufer, L. A.
Griffon, H. Reaktion auf Cholesterin 319. — Siehe auch Leulier, A.
Griffon, H. und Buisson, M. Bestimmung des normalen Arsens im Harn 308.
Gualdoni, G. C. Bestimmung von Jodkalium in Jodtinktur 461.
Guillaumin, Ch. O. Mikrobestimmung von Calcium in biologischem Material 303.
Guy, T. W. siehe Kassel, L. S.
Haase, L. W. Einheitsverfahren und Normung bei Wasseruntersuchungen 369.
Haase, L. W. und Gad, G. Über die Bestimmung von freiem Chlor in Wasser mit Hilfe von Dimethyl-p-phenylendiamin 1.
Haberland, G. siehe Slotta, K. H.
Hackl, O. Die Explosionsgefahr der Überchlorsäure 385.
Hahn, Fr. L. Empfindlichkeit analytischer Reaktionen 413.
Hahn, M., Schütz, F. und Pavlidès, S. Bestimmung von freiem Chlor in Wasser 3, 8.
Hale, A. H. und Tuemmler, F. D. Schaltschema für automatische Abschaltung der elektrischen Heizung bei Destillationskolben für die Herstellung von destilliertem Wasser 44.
Hale, F. siehe Muer, H.
Hallermann, F. Prüfung von Jodtinktur 461.
Hamamoto, E. Mikrobestimmung von Mangan in organischen Materialien 133.
Hamann, G. siehe Rupp, E.
Hammett, L. P. siehe Walden, G. H.
Hantzsch, A. Über Konstitution der homogenen Säuren 388.
Hargreaves, G. W. und Nixon, H. W. Identifizierung einiger Hypnotica der Barbitursäurereihe 376.
Haritantis, B. Kataphoretische Bestimmung des Düngebedürfnisses von Böden nach Reifenberg 443.
Harms, J. siehe Jander, G.
Harper, H. J. Bestimmung der Phosphorsäure in Böden 444. — Bestimmung der Bodenreaktion 446. — Siehe auch Daniel, H. A.
Harris, M. siehe Wichmann, H. J.
Harris, R. S. und Mosher, L. M. Schätzung des Phytinphosphors 224.
Hart, E. B. siehe Elvehjem, C. A.
Hartley, D. D. Nachträgliches Zugeben von Säure bei Schwefelbestimmungen nach Carius 220.

Hartner, F. Bestimmung von Brom im Blut 313. — Bestimmung kleiner Mengen Rhodan in biologischen Flüssigkeiten 315.
Harvey. C. O. siehe Francis, A. G.
Harwood, R. U. und Brophy, Doris. Nachweis kleinster Mengen Blei im Liquor 299.
Hecht, F. und Reissner, R. Mikrobestimmung von Kupfer 283.
Heckmann, W. R. siehe Tillmans, J.
Hegedüs, M. Über die Mikro- und Halbmikrotrennung und Bestimmung des Natriums und Kaliums 166.
Heidrich, K. siehe Hilpert, R. S.
Heinz, W. siehe Krügel, C.
Heinze, R. und Marder, M. Bestimmung der Motoreignung (Octanzahl) leichter Kraftstoffe 151.
Heinze, R. und Zwergal, A. Bestimmung von Paraffin in Mineralölprodukten 457.
Hellmers, I. H. und Köhler, R. Bestimmung des Brechungsexponenten bodenkundlich wichtiger Verbindungen zur mikroskopischen Bodenuntersuchung 452.
Henriquez, P. C. Laboratoriumserfahrungen mit Geräten für Schmelzpunktsbestimmungen sowie mit Druck-, Dampfdruck- und Thermoregulatoren 47. — Formeln für die molare Polarisation und die molare Refraktion 129.
Herasymenko, P. und Šlendyk, I. Erniedrigung der Wasserstoffüberspannung durch Chinin 132.
Hertzog, E. S. Bestimmung des Arsens in Kohle 153.
Herz, W. Löslichkeitsprodukt von Manganhydroxyd und Zinkhydroxyd 345.
Herzfeld, E. Bestimmung der Harnsäure in Körperflüssigkeiten 380. — Tyndallmetrische Methode zur Messung von Lipasewirkungen 382.
Herzfeld, E. und Klinger, R. Bestimmung der Harnsäure 380. —
Heyrovský, J. Polarographischer Nachweis von Rhenium in Mangansalzen 425.
Heyrovský, J. und Berezický, S. Bestimmung der Erdalkalimetalle an der Quecksilbertropfelekrode 427.
Hibbard, P. L. Mikrobestimmung von Zink in Pflanzenmaterial und anderen Substanzen 291. — Ermittlung des Nährstoffbedürfnisses der Böden 442. — Bestimmung des pH-Wertes im Boden 446.
Hilpert, R. S., Hofmeier, H. und Heidrich, K. Nachweis und Bestimmung von Chlorophyll in Pflanzenteilen 225.
Hilpert, R. S. und Littmann, E. Bestimmung von Lignin bei tiefen Temperaturen und die völlige Hydrolyse von Stroh 230. — Einwirkung von Schwefelsäure auf gelöste Zucker und Beziehung zur Ligninbestimmung 230.
Hinsberg, K. Medizinisch-chemische Bestimmungsmethoden. II. Teil. Eine Auswahl von Methoden für das klinische Untersuchungslaboratorium 79.
Hirsch, P. siehe Tillmans, J.
Hodge, H. C. und Mc Kay, J. H. Mikrohärteprüfer für Mineralien 431.
Höbold, K. siehe Hofmann, K. A.
Högl. O. Nachweis von Stickstoff, Phosphor, Schwefel und Halogen in organischen Verbindungen 221.
Hofmann, K. A., Höbold, K. und Quoos, F. Über Perchlorate 388.
Hofmann, K. A. und Zedtwitz, A. Darstellung von Nitrosylperchlorat 12.
Hofmann, K. A., Zedtwitz, A. und Wagner, H. Darstellung von Überchlorsäureester 12.
Hofmeier, H. siehe Hilpert, R. S.
Hofmeister, B. Bestimmung der Entgasung von Kohlen 75.
Holmes, M. Einfluß des Lichtes auf wäßrige Ammoniumrhodanidlösungen 362.
Holmquist, C. A. Bestimmung von freiem Chlor in Wasser 3, 7.
Holter, H. siehe Linderstrøm-Lang, K.
Hoogland. Toximetrische Bestimmung von Holzkonservierungsmitteln 237.
Hopkins, E. S. Bestimmung von freiem Chlor in Wasser 3, 7.
Horn, A. und Jakuba, E. Bestimmung von Generatorgas an Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd 123.
Hotz, H. Bestimmung der Harnsäure 380.
Hudig, J. Blechcylinder zur Umkleidung eines Bunsenbrenners beim Erhitzen von Glaskolben 205.
Hütter. Prüfmethoden für Chromelektrolyte 223.

Hughes, E. B. und Wise, W. Bestimmung der Anteile Kaffee und Zichorie in Kaffeemischungen 371.
Hulbert, R. Bestimmung von freiem Chlor in Wasser 3, 7.

Ilcovič, D. Abhängigkeit der Grenzströme von der Diffusionskonstanten, der Tropfgeschwindigkeit und der Tropfengröße 134.
Ionescu, M. V. und Slusanschi, H. Bestimmung des Pyridins in verdünnter Lösung 68.
van Itallie, L. und Le Coultre, M. Aristochinnitrat und Optochinnitrat 298.

Jacob, A. Anwendung des Keimpflanzverfahrens von Neubauer auf tropische Böden 440.
Jahoda, F. G. Polarographische Bestimmung von Formaldehyd in kleinsten Konzentrationen 130.
Jakuba, E. siehe Horn, A.
Jander, G. und Harms, J. Konduktometrische Bestimmung kleiner Mengen Arsen mit visueller Beobachtung 288.
Janert, H. und Russell, J. L. Calorimetrische Bestimmung der Wärmetönung bei der Bestimmung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration von Böden 447.
Jantsch, G. und Gawalowski, H. Über die potentiometrische Bestimmung der seltenen Erden 389.
Jendrassik, L. und Polgár, A. Makrobestimmung des Kaliums mit Hilfe des Nitritverfahrens 417.
Jendrassik, L. und Szél, J. Bestimmung von Kalium 418.
Jendrassik, L. und Takács, F. Bestimmung von Kalium in Körpersäften 418.
Jephcott, C. M. Bestimmung des Gehaltes von Luft an Methylalkoholdampf 121.
Jørgensen, G. Über Phosphorsäurebestimmungen durch Wägung des Molybdänniederschlags 161.
John, G. Elementaranalyse von Humus 448.
Johnson, A. H. siehe Conn, L. W.
Jónás, J. siehe Szebellédy, L.
Jürgens, E. siehe Danckwortt, P. W.

Kaascht, E. siehe Vorländer, D.
Kaatz, L. und Richter, H. E. Methoden der Kohlenbeurteilung und Beiträge zu deren Weiterentwicklung 153.
Kälin, A. siehe Thomann, J.
Kahane, E. Bestimmung von Schwefel in Gummimischungen 11. — Untersuchung der Anomalien der Färbung der Alkalirhodanide und des EisenIII-rhodanids 362.
Kaiser, H. Genauigkeit spektralanalytischer Untersuchungen 352. — Grundriß der Fehlertheorie 353, 354.
Kaiser, Hans siehe Spaeth, E. Chemische und mikroskopische Untersuchung des Harns 459.
Kámen, K. siehe Čuta, F.
Kamlet, J. Mikrobestimmung von Cholesterin in Vollblut, Serum oder Plasma 319.
Kandaurowa, W. F. Bestimmung der Adsorptionskapazität im Boden 448.
Kaplan, E. siehe Rask, O. S.
Karaoglanov, Z. Systematischer Gang zur Erkennung und Trennung von Anionen 395. — Fällungsvorgänge bei Chlorverbindungen des Bleis 402.
Karaoglanov, Z. und Tschawdarov, D. Fällungsvorgänge bei Bromverbindungen von Blei 402.
Karjakin, J. V. und Winogradoff, W. N. Über die Anwendung von Berechnungen und nomographischen Methoden für die indirekte Analyse von Gemischen. I. Mitteilung: Gemische von Eisenoxyden mit metallischem Eisen 181.
Karpenko, V. siehe Conn, L. W.
Karrer, P. und Schöpp, K. Kohlensäureschnee als Filtermaterial für Filtrationen bei tiefen Temperaturen 45.
Kaschinski, P., Kotelnikow, L. und Lasarew, K. Verhalten und analytische Behandlungsweise des Seeschlamms 455.
Kassel, L. S. und Guy, T. W. Bestimmung des Probegewichts bei der Probenahme von Kohle 152.
Kauko, Y. und Mantere, V. Die Bestimmung des Kohlensäuredruckes in kleinen Mengen von kohlensäurehaltigen Flüssigkeiten 81.
Mc Kay, J. H. siehe Hodge, H. C.

Keller, H. Bestimmung des Nährstoffbedürfnisses des Bodens 440.
Kellner, D. siehe Rusznyák, St.
Kelly, C. B. siehe Davis, W. S.
Kemal, H. Zur quantitativen Bestimmung des Isopropylalkohols 33.
Kempjun., L. C., Collinsjun., J. F. und Kuhn, W. E. Fehlermöglichkeiten bei der Bestimmung des spezifischen Gewichts nach der Ausströmmethode 125.
Kemula, W. und Wenigerówna, B. Polarographische Messungen in Lösungen reiner Salze 134.
Kenny, W. R. siehe Mc Crumb, F. R.
Keys, A. B. siehe Adair, G. S.
King, J. G. und Edgcombe, L. J. Verkokung von Steinkohlen 152.
Kirillow, P. I. Bestimmung von Aluminiumoxyd in Stahl 51. — Bestimmung des Siliciums im Ferrosilicium 51.
Kirk, P. L. Kjeldahlbestimmung des Gesamt- und Reststickstoffs im Blut 310. — Siehe auch Bullock, B.; Gibbs, G. E.
Kirner, W. R. Direkte gleichzeitige Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in organischen Substanzen 208.
Kitto, W. H. Schnellmethode zur Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl-Neßler 435.
Klatt, F. siehe Feist, K.
Klatt, R. und Margosches, K. G. Jodzahlschnellmethode bei Ricinusöl 145.
Kleinschmit, R. siehe Deines, G.
Klinger, R. siehe Herzfeld, E.
Kluyver, A. J. Toximetrische Bestimmung von Holzkonservierungsmitteln 237.
Knickmann, E. Bestimmung der Phosphorsäurebedürftigkeit des Bodens 441.
Knippenberg, E. siehe Alten, F.
Knowles, F. und Watkin, J. E. Bestimmung des Phosphors in der Pflanze 224.
Koch, F. C. siehe Waterman, R. E.
Köhler, R. siehe Hellmers, I. H.
König, E. Bestimmung von Benzol im Gas mit dem Interferometer 119.
Köttgen, P. Vorbehandlung der Böden für die Schlämmanalyse 453.
Köttgen, P. und Diehl, R. Anwendung der Elektro-Ultrafiltration bei der Untersuchung von Böden 444.
Kofler, A. Mikrochemischer Nachweis von Coffein und Theobromin 296.
Kofler, A. und Geyr, J. Mikronachweis von Cumarin 295.
Kofler, L. Mikrosublimation und Mikroschmelzpunktsbestimmung 295, 297.
Kofler, L. und Dernbach, W. Mikroschmelzpunktsbestimmung von Arzneimitteln 297.
Kofmann, A. P. Bestimmung der assimilierbaren Phosphorsäure in Präzipitaten 73.
Kolarow, N. siehe Balarew, D.
Kolhörster, W. Bestimmung des Kaliumgehaltes im Erdreich, in Ablagerungen und technischen Produkten 446.
Koloszow, W. I. und Lurje, J. J. Bestimmung von Wismut in metallischem Blei 34.
Kolthoff, I. M. Nachweis von freiem Chlor in Wasser mit Dimethyl-p-phenylendiamin 4, 5, 8. Austauschadsorption und Adsorptionsindikatoren 137.
Komarowsky, A. S. und Poluektoff, N. S. Nachweis kleiner Mengen Germanium 279.
Koppová, A. siehe Němec, A.
Kordatzki, W. Taschenbuch der praktischen p_H-Messung für wissenschaftliche Laboratorien und technische Betriebe. 2. Aufl. 42.
Korenman, I. M. Mikrojodatometrische Bestimmung von Sulfit und Zinnchlorür 285. — Verwendung von Indigocarmin in der Mikromaßanalyse 285.
Kotelnikow, L. siehe Kaschinski, P.
Krasnitz, A. siehe Osborn, R. A.
Krishnaswami, K. R. siehe Sunawala, S. D.
Królikowski, J. Filtriergerät 45.
Krügel, C., Dreyspring, C. und Heinz, W. Ermittlung der Phosphorsäurebedürftigkeit von Böden unter Benutzung von Versuchspflanzen 440.
Kruh, O. siehe Krumholz, P.
Krumholz, P. und Kruh, O. Mikronachweis von Cadmium 276.

Kuhn, W. E. siehe Kemp jun., L. C.
Kuke, A. Einfluß der Zeit auf die Leistungsfähigkeit des Roggensaatgutes bei der Keimpflanz-Methode 440.
Kúnos, F. siehe Millner, Th.
Kutschment, M. L. siehe Burkser, E. S.
Kyas, O. Bestimmung des Nährstoffbedürfnisses der Böden 442.

Mc Lachlan, Th. und Stern, M. J. Analyse von grünem Tee 371.
Lacourt, A. Bestimmung der Elemente in organischen Verbindungen 211. — Bestimmung des Schwefels und des Stickstoffs durch Hydrieren nach ter Meulen 216.
Lalande, A. Gleichgewichtsuntersuchungen in konz. Lösungen bei tiefen Temperaturen 47.
La Lande jun., W. A. und Wagner, E. C. Extraktionsgerät für Flüssigkeiten mit spezifisch leichteren Lösungsmitteln 45.
La Mer, V. K. siehe Marlies, C. A.
Landolt-Börnstein. Physikalisch-chemische Tabellen. 5. Auflage. 3. Ergänzungsband. III. Teil 200.
Lang, J. W. Untersuchung von Gasgemischen 120.
Langer, A. siehe Dubský, J. V.
Lanner, H. F. Über die Permanganatreduktion 137.
Lasarew, K. siehe Kaschinski, P.
Lassé, R. Anwendungsmöglichkeiten der Analysenquarzlampe in der Praxis der Textilveredlung 128.
Laurent, Gavonne siehe Öhman, V.
Layng, T. E. und Coffman, A. W. Wirkung der Beeinflussung auf Erweichungs- und Wiedererhärtungspunkt von Kohlen 76.
Lea, C. H. Bestimmung von Aldehyden in ranzigen Fetten 146.
Leavenworth, C. S. siehe Pucher, G. W.
Leclercq, L. siehe Stainier, C.
Le Coultre, M. siehe van Itallie, L.
Leeper, G. W. Einfluß von Phosphaten auf die Bestimmung von Eisen mit Ammoniumrhodanid 363.
Leland, J. P. und Foster, G. L. Thyrosin-Jodbestimmung im Schilddrüsenpulver 464.
Léonardon, M. und Delépine, M. Bestimmung von Arsen in biologischem Material 310.
Leopoldi, Grete siehe Fischer, Hellmut.
Lesničenko, K. Bestimmung von Mononitrotoluol 437.
Leulier, A., Velluz, L. und Griffon, H. Bestimmung von Calcium in biologischem Material 305.
Levy, Georgette siehe Bertrand, G.
Lewis, D. Über die colorimetrische Bestimmung des Titans in Gegenwart von Bromverbindungen 408. — Volumetrische Bestimmung von Jodiden 409.
Lidstone, F. M. Mikroviscosimeter 137.
Lidwell, O. M. und Bell, R. P. Reaktionsverlauf bei der Reduktion von Permanganat mit Oxalsäure in saurer Lösung 137.
Lieb, H. Notiz über die Heizgranate nach Schöbel für die Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs 215.
Lieneweg, F. Psychrometrische und hygroskopische Methoden zur fortlaufenden Ermittlung des absoluten Wasserdampfgehaltes von Gasen 118.
Liese, J. Toximetrische Bestimmung von Holzkonservierungsmitteln 236.
Linderstrøm-Lang, K. und Holter, H. Bestimmung von Stickstoff in biologischem Material 310.
Lindner, J. Metallisches Kupfer an Stelle von Bleisuperoxyd in der Mikroelementaranalyse 52. — Bedeutung genauer Wasserstoffbestimmungen und Behandlung hygroskopischer Substanzen 56. — Mikroelementaranalyse mit maßanalytischer Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs 66.
v. Lingelsheim, A. Mikrosublimation von Drogen 295.
Linke, W. Bedeutung der Oberflächenspannung bei Zähigkeitsbestimmungen mit verschiedenen Meßgeräten 137.
Linström, C. F. Ein neuer kupferner Apparat zur Schmelzpunktsbestimmung 46.
Lipschütz, M. siehe Sládek, J.
Littmann, E. siehe Hilpert, R. S.
Lock, G. und Nottes, G. Identifizierung organischer Substanzen durch den Mischschmelzpunkt 429.
Loughrey, J. H. siehe Wichmann, H. J.

Lowry jun, C. D., Smith, M. A. und Murphy, G. B. Bestimmung der Farbbeständigkeit von Gasolin 150.
Lubatti, O. F. Bestimmung der bei der Durchgasung benötigten Mittel wie Cyanwasserstoff in damit behandelten Erzeugnissen 374.
Luckow, C. Physiologie des Geruchs und Geschmacks von Spirituosen 141.
Ludewig, W. siehe Bunte, K.
Lurje, J. J. siehe Koloszow, W. I.
Lurje, J. J. und Troitzkaja, M. I. Zur Bestimmung von Cadmium in Zinkkonzentraten und metallischem Zink. (Methode der inneren Elektrolyse unter Anwendung einfachster Apparatur.) 34.
Lustig, B. Bestimmung von Halogen und Stickstoff neben Kohlenstoff in organischen Verbindungen 436.
Lynch, G. R., Slater, R. H. und Osler, T. G. Bestimmung von Bleispuren in biologischen Materialien, insbesondere in Knochen 299.

Maaß, H. siehe Mehlitz, A.
Macallum, A. B. siehe Folin, O
Mackay, W. B. siehe Roger, R.
Mc Mahon, W. siehe Waterman, R. E.
Majer, Vl. Stromspannungskurven bei kleinen Anoden 135. — Untersuchung von KCl- und KBr-Lösungen mit der Quecksilbertropfelektrode 135. — Apparatur zu mikropolarographischen Untersuchungen an kleinsten Mengen Lösung 135. — Polarographische Fällungstitrationen 427, 428.
Mantere, V. siehe Kauko, Y.
Marcard, W. Heizwertbestimmung bei Abnahmeversuchen an Dampferzeugern 73.
Marder, M. siehe Heinze, R.
Mardles, E. W. J. und Moss, H. Bestimmung des potentiellen Harzgehaltes in Benzinkohlenwasserstoffen 150.
Marek, I. Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs in organischen Verbindungen ohne Katalysator 58. — Verbrennung fester, flüssiger und gasförmiger Stoffe zur Bestimmung des Schwefels ohne Katalysator 218.
Margosches, K. G. siehe Klatt, R.
Marlies, C. A. und La Mer, V. K. Extraktionsmethode bei der Herstellung von Nitramid 46.
Martin, F. M. siehe Clavera, J. M.
Martini, Ardoino und Berisso, B. Mikronachweis von Quecksilber in Gedärmen, Herz und Nieren von vergifteten Kaninchen 294.
Mason, C. C. Gerät zur Viscositätsmessung von Flüssigkeiten bei hohen Drucken 136.
Mayr, C. und Burger, G. Potentiometrische Bestimmung von Calcium, Strontium, Cer, Cadmium und Blei 390.
Mayrhofer, A. Bestimmung des Brechungsvermögens von Flüssigkeiten, insbesondere von ätherischen Ölen von Zuckerlösungen, pharmazeutischen Sirupen, fetten Ölen, Alkohol-Wasser-Gemischen und Tinkturen 128.
Mehlitz, A. und Maaß, H. Bestimmung der pektolytischen Kraft von Filtrationsenzymen 140.
Merrill, F. D., Baymiller, C. C. und Nichols, P. F. Bestimmung von Wasser in Trockenäpfeln 138.
ter Meulen, H. Analysenmethoden zur Bestimmung der Elemente in organischen Verbindungen im Wasserstoff- und Sauerstoffstrom 209.
Meunier, P. Bestimmung kleiner Mengen Aluminium in komplexen Medien und ihre Anwendung auf Vegetabilien 226.
Meyer, Julius und Spormann, W. Über das Verhalten der Überchlorsäure bei analytischen Arbeiten 387. — Kenntnis von Überchlorsäureäthylester 387.
Mezener, M. und Wehrli, S. Mikroschmelzpunktsbestimmung 46.
v. Migray, E. Wasserbestimmung in Ölen 457.
Mikulina, N. W. Bestimmung von Sauerstoff in festen Heizstoffen 154.
Milas, N. A. siehe Walsh, W. L.
Millner, Th. und Kúnos, F. Beiträge zur quantitativen Bestimmung kleiner Arsenmengen neben Wolframsäure 96.
Milroy, J. A. siehe Andrews, S.
Mindlina, D. S. siehe Schirokow, N. W.

Mitscherlich, E. A. Bestimmung der Kali- und Phosphorsäureaufnahme des Bodens 440.
Mitscherlich, E. A. und Reimer, W. Bestimmung der Phosphorsäurebedürftigkeit des Bodens 441.
Mönch, G. Abgekürztes Manometer 421.
Moir, J. Bestimmung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration 188.
Monier-Williams, C. W. Untersuchung von antimonhaltiger Emaille 222.
Montignie, E. Färbung der Alkalirhodanide im Licht 363.
Moreau, L., Chaudron, G. und Portevin, A. Extraktion von Gasen aus Metallen 431.
Morin, Ch. Alkalimetrische Bestimmung der Barbitursäure 376.
Mosher, L. M. siehe Harris, R. S.
Moss, H. siehe Mardles, E. W. J.
Mousseron, M. Bestimmung von Magnesium 302.
Müller, F. W. siehe Wiessmann, H.
Müller, Joh. siehe Slotta, K. H.
Muer, H. und Hale, F. Bestimmung von freiem Chlor in Wasser 3, 7.
Murphy, G. B. siehe Lowry jun., C. D.
Murray, C. W. siehe Wichmann, H. J.
Mutschin, A. und Pollak, R. Direkte Titration von Sulfat mit Bariumchloridlösung unter Verwendung von Natriumrhodizonat als Tüpfelindikator 18.

Nalder, Margarete E. siehe Poe, Ch. F.
Mc Namara, T. L. Bestimmung der Wirksamkeit von Fraktionierkolonnen 44.
Mc Namec, P. D. Bestimmung von Chloramin in Wasser 371.
Napoli, I. Bestimmung der Glucose in Sirupen und Limonaden 139.
Narayanayya, Y. V. und Subrahmanyan, V. Bestimmung des Stickstoffs im Boden 433.
Naumann, H. Genauigkeit und Reinheit von Lichtfiltern verschiedener Herstellungsart 128.
Němec, A. und Koppová, A. Bestimmung des Nitratstickstoffs im Boden 451.
Neubauer, H. Einfluß der Zeit auf die Leistungsfähigkeit des Roggensaatgutes bei der Keimpflanzmethode 440.
Neumann, G. Möglichkeiten und Schwierigkeiten der Luft- und Gasmengenmessung nach dem Impfverfahren 124.
Nichols, P. F. siehe Merrill, F. D.
Nicloux, M. Mikrobestimmung von Kohlenstoff in biologischen Flüssigkeiten 378.
Nicolini, M. siehe Antoniana, C.
Niederl, J. B. und Roth, R. T. Mikrobestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs in organischen Stoffen 205.
Nierstrasz, C. A. und Tendeloo, H. J. C. Potentiometrische Bestimmung von Calcium 390.
van Nieuwenburg, C. J. und Blumendal, H. B. Cerimetrische Titration kleiner Mengen Eisen mit α, α'-Dipyridyl als Indikator 287.
Nikitin, W. M. Bestimmung der Acidität von Methanol 70.
Niklas, H. Bestimmung der Kali- und Phosphorsäureaufnahme des Bodens 440.
Nixon, H. W. siehe Hargreaves, G. W.
v. Nostitz, A. Bodenvorbereitung für die Schlämmanalyse 453.
Nottes, G. siehe Lock, G.
Nottin, P. Nachweis von Methylenblau im Mehl 148.
Nowak, A. Toximetrische Bestimmung von Holzkonservierungsmitteln 236.
Nydahl, F. Bestimmung der Kalibedürftigkeit von Böden 442.

Obenaus, W. Veränderung der analytischen Kennzahlen bei der künstlichen Alterung von Mineralölen 458.
Oberfell, G. G. siehe Burrell, G. A.
Ode, W. H. siehe Selvig, W. A.
Öhman, V. und Laurent, Gavonne. Verfahren zur interferometrischen Bestimmung von Salpeter in Schwarzpulver 409.
Oettel, H. Approximative Schnellbestimmung des Barbitalgehaltes im Harn und in Arzneimitteln 377.
Okáč, A. siehe Dubský, J. V.

Opitz, K. Einfluß der Zeit auf die Leistungsfähigkeit des Roggensaatgutes bei der Keimpflanzmethode 440.
Orlenko, A. F. und Fessenko, N. G. Zur Frage der Anwendung der Pikrinsäure bei der qualitativen mikrochemischen Analyse 441.
Ortner, G. siehe Strebinger, R.
Osborn, R. A. und Krasnitz, A. Untersuchung über die Kjeldahlmethode mit Selen, Quecksilberoxyd- und Kupferkatalysatoren 435.
Osler, T. G. siehe Lynch, G. R.
Osuka, T. Halbmikrobestimmung von Kohlenstoff in biologischen Flüssigkeiten 378.

Page, H. J. siehe Plimmer, R. H. A.
Paić, M. und Deutsch, Valéria. Refraktometrische Bestimmung von Proteinen in Seren 159.
Palkin, S. Manometer mit Ölfüllung 421.
Palmén, J. Haltbarkeit von Natriumhypobromitlösungen 432.
Palmqvist, S. Einige Bemerkungen über die quantitative Kieselsäurebestimmung in Quarziten durch Abrauchen mit Fluorwasserstoffsäure 100.
Pannier, R. Beimengung von denaturiertem Getreide, bezw. Mehl zu normalem Mehl 148.
Paul, W. Kurze Anleitung zur Maßanalyse für Studierende der Pharmazie und Apotheker 78.
Pavlidès, S. siehe Hahn, M.
Pearce, S. J. siehe Schrenk, H. H.
Pech, J. Reduktion einiger aliphatischer Amine, von Chinolin und Saccharin 131. — Polarographisches Verhalten einiger Alkaloide der Chinolin- und der Isochinolinreihe 131.
Peek jun., R. L. Holzkonservierung 235.
Pekkarinen, A. Bestimmung des Kohlensäuredruckes in natürlichen Wässern 81.
Penners, K. siehe Pieters, H. A. J.
Peters, F. Toximetrische Bestimmung von Holzkonservierungsmitteln 236.
Peyrot, E. Verwendbarkeit der Wolfschen Zentrifuge zur mechanischen Bodenanalyse 455.
Pfeilsticker, K. Beurteilungen der Nährstoffgehalte eines Bodens 445.
Phelps, R. H. siehe Boruff, C. S.
Pidgeon, L. M. Thermostat für Temperaturen von 5—20° 423.
Pien, J. und Baisse, J. Nachweis der Dauerpasteurisierung der Milch 143.
Pieters, H. A. J., Penners, K. und Geel, W. Bestimmung von Naphthalin in Steinkohlengas 120.
Pincussen, L. siehe Roman, W.
Pirtea, Th. I. Die Lanthan-Bestimmung mit Hilfe von o-Oxychinolin 191.
Pittoni, A. siehe van Calker, J.
Plimmer, R. H. A. Mikrobestimmung von Phosphor in biologischem Material 308.
Plimmer, R. H. A. und Page, H. J. Bestimmung von Phosphor in biologischem Material 308.
Podroužek, W. Polarographische Bestimmung organischer Basen 131.
Poe, Ch. F. und Nalder, Margarete E. Herabsetzung der Reduktionszeit bei der Stickstoffbestimmung in organischen Verbindungen durch Katalysatoren 436.
Polgár, A. siehe Jendrassik, L.
Pollak, R. Bestimmung von Sulfat neben Thiosulfat 20. — Siehe auch Mutschin, A.
Poluektoff, N. S. Reaktion auf Germanium 279. — Siehe auch Komarowsky, A. S.
Poore, H. D. Gewinnung von Pektin und Naringin aus Grapefruitrückständen 372.
Porter, L. E. und Cade jun., G. N. Reaktion zwischen Titan und Mangan einerseits, Wasserstoffsuperoxyd andererseits in alkalischem Medium 432.
Portevin, A. siehe Moreau, L.
Poschenrieder, H. siehe Vilsmeier, G.
Potel, P. Bedeutung der reduzierenden Kraft von Getreide und Mehlen für die Qualitätsprüfung 147.
Proske, G. siehe Winkel, A.
Prot und Goldowski. Universalindikatoren 187.
Pucher, G. W. siehe Youngburg, G. E.

Pucher, G. W., Vickery, H. B. und Leavenworth, C. S. Bestimmung von Ammoniak- und Amid-Stickstoff in Pflanzengeweben 157.
Puri, A. N. Bestimmung der Aufnahmefähigkeit von ersetzbarem Natrium und Kalium im Boden 445. — Ermittlung der Trennung der austauschfähigen Basen des Bodens 448.

Mc Quillen, A. siehe Clemo, G. R.
Quoos, F. siehe Hofmann, K. A.

Rabanus, A. Toximetrische Bestimmung von Holzkonservierungsmitteln 236.
Raignier, A. Thermoregulator (Torpedoregulator) 423.
Rask, O. S., Kaplan, E. und Waterman, H. C. Destillationsaufsatz 44.
Rather, J. B. Bestimmung des Phosphors der Pflanze 224.
Raudnitz, H. und Stein, E. Über das Alkannin 280.
Raurich-Sas, F. E. Gerät zur Herstellung größerer Mengen Schwefelwasserstoff 203.
Rây, P. und Bose, M. K. Mikrobestimmung von Zink mit Chinaldinsäure in Gegenwart anderer Elemente 284.
Rehberg, P. B. Mikrotitrationen 307.
Reid, W. T. Untersuchungen des Einflusses der Oxydationsstufe des Eisens in Brennstoffaschen bei der Bestimmung ihres Schmelzpunktes 77.
Reidemeister, W. siehe Braunsdorf, K.
Reifenberg, A. und Adler, S. Bestimmung des Kieselsäure-Sesquioxyd-Verhältnisses in der kolloiden Fraktion mittels Kataphorese bei Bodenuntersuchungen 451.
Reimer, W. siehe Mitscherlich, E. A.
Reissner, R. siehe Hecht, F.
Reuchlin, E. und Wilhelm, C. Beurteilung von Weinbrand- und Rumkonfekt 139.
Richter, H. E. siehe Kaatz, L.
Riess, W. siehe Schenck, H.
Riffenburg, H. B. Colorimetrische Bestimmung kleiner Mengen Chlorid in Wasser 371.
Riis, A. Untersuchung von Bitumenemulsionen 72.
Rintelen, P. und Balks, R. Bestimmung der Kalibedürftigkeit von Böden 441.
Ripan-Tilici, Raluca. Eine neue konduktometrische Methode zur Bestimmung von Selenocyaniden 111.
Risch, C. Wertbestimmung von Tinkturen 464.
Ritter, G. J. und Barbour, J. H. Bestimmung des Methoxyls in Holz 231.
Rivas, A. siehe Scheibe, G.
Robert, J. siehe Cuny, L.
Roberts, J. Schnellbestimmung der Zündtemperatur fester Brennstoffe 77.
Roeser, W. F., Dahl, A. I. und Gowens, G. J. Eichtabellen für Chromel - Alumel - Thermoelemente 424.
Roeser, W. F. und Wensel, H. T. Prüfung von Thermoelementen sowie der Rohmaterialien für diese 423.
Roger, R. und Mackay, W. B. Halbmikrobestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Verbindungen 206.
Rogers, T. H. und Shoemaker, B. H. Durchführung des Indiana-Oxydations-Testes von Motorenschmierölen 151.
Rohde, G. Bestimmung des Nährstoffzustandes der Böden 442.
Roman, W. und Pincussen, L. Mikrobestimmung von Brom in Blut und Organen 313.
Rompe, R. siehe Alterthum, H.
Rosenblum, D. siehe Glassmann, B.
Rosenholtz, J. L. siehe Schwartz, F. W.
Rosenthaler, L. Krystallfällungen durch Aussalzung zur Prüfung einfacher Lösungen (z. B. zur Kontrolle der Inhaltsangabe einer Ampulle) 294.
Roth, R. T. siehe Niederl, J. B.
Roth, W. A. und Scheel, K. siehe Landolt - Börnstein. Physikalisch-chemische Tabellen 200.
Rupp, E. und Hamann, G. Bestimmung des Jodkaliums, in Jodtinktur 459; in Jodkaliumsalbe 463.
Russell, J. L. siehe Janert, H.

Russell, W. W. und Fulton, J. W. Bestimmung von Sauerstoff in organischen Verbindungen 207.
Rusznyák, St. und Kellner, D. Bestimmung von Brom im Blut 313.
Ružička, J. siehe Tokuoka, M.

Sabetay, S. siehe Garnier, R.
Sackur, O. und Fritzmann, E. Löslichkeitsprodukt von Manganhydroxyd 345.
Sage, C. E. Untersuchung von getrockneter, grüner Minze (Mentha viridis) 373.
Saito, S. Bestimmung von Zink 95.
Saldini, B. siehe Garelli, F.
Salm, E. Untersuchungen über Indikatoren 188.
Salvatori, A. Mikrobestimmung von Brom in Blut und Organen 313.
Samuel, B. L. und Shockey, H. H. Photometrische Bestimmung geringer Bleimengen unter besonderer Berücksichtigung von Spritzrückständen und Nahrungsmitteln 70.
Sandke, R. siehe Sielisch, J.
Sarkar, P. B. siehe Goswami, H. Ch.
Sauerbrei, E. und Scheruhn, W. Schnellbestimmung von in Entwicklerwasser gelöstem Acetylen 223. — Bestimmung der Vergasungsgeschwindigkeit von Calciumcarbid 223.
Schanz, H. Modifizierte Liebig-Kühler 202.
Scharf, R. Bestimmung der Dichte von Wasserdampf 118.
Scheel, K. siehe Roth, W. A.
Scheibe, G. und Rivas, A. Quantitative Emissionsspektralanalyse und deren Anwendung für die Mikroanalyse 357.
Scheinkmann, A. J. Analysengang ohne Anwendung von Ammoniumsulfid 48.
Schenck, H., Riess, W. und Brüggemann, E. O. Herstellung flüssigen Stahls 50.
Schertz, F. M. Apparatur zur kontinuierlichen Destillation größerer Lösungsmittelvolumina 44.
Scheruhn, W. siehe Sauerbrei, E.
Schillak, R. siehe Wiertelak, J.
Schilling, K. siehe Strohecker, R.
v. Schilling, R. siehe Vorländer, D.
Schirokow, N. W. und Mindlina, D. S. Bestimmung von Blei in Fleischkonserven 71.
Schmidt, Th. W. Lichtelektrisches Colorimeter 126.
Schöpp, K. siehe Karrer, P.
Schott & Gen. Trichter zur Schnellfiltration von Flüssigkeiten bei Unterdruck durch Filtrierpapier 44.
Schrenk, H. H., Pearce, S. J. und Yant, W. P. Mikrocolorimetrische Bestimmung von Benzol 120.
Schricker, J. A. siehe Deemer, R. B.
Schütz, F. siehe Hahn, M.
Schultze, K. Das Ausblühen der Salze 42.
Schulze, K. Bestimmung von Kaliumjodid in Unquentum Kalii jodati D A B VI 463.
Schut, W. Formolzahl zur Beurteilung von Fruchtsäften, Fruchtlimonadensirupen, Marmeladen und Weinen 139.
Schwaer, L. siehe Suchý, K.
Schwartz, F. W. und Rosenholtz, J. L. Einfluß der Verkokungsbedingungen auf die Ausbeute an flüchtigen Bestandteilen bei der Tiegelverkokung 153.
Schwarz, K. Verwendung eines neuen Prinzips in der organischen Mikroelementaranalyse 213.
Schwarz, R. und Giese, H. Komplexverbindungen von Germanium 279.
Scurti, F. und Drogoul, G. Bestimmung des Quecksilbers in kyanisiertem Holz 235.
Seelig, F. Bestimmung des Schwefels in Bitumen 217.
Seidel, Th. Bestimmung der Bodenbestandteile 446.
Selvig, W. A. und Ode, W. H. Bestimmung des Ausbringens an Koks, Gas und Nebenprodukten bei der Verkokung amerikanischer Backkohlen 152.
Semerano, G. Polarographische Untersuchung der Reduktion von Aceton 130. — Diffusionsströme im Zusammenhang mit der Erneuerungsperiode der Kathodenoberfläche 134.

Setter, L. R. Bestimmung der Schwebestoffe im Belebtschlamm 72.
Sevag, M. G. Bestimmung des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs in organischen Flüssigkeiten, die leicht flüchtig oder explosiv sind oder bei der Verbrennung verkohlen, 57.
Shaffer, Ph. A. siehe Folin, O.
Sharma, B. S. Färbung von Ammoniumrhodanidlösungen durch photochemische Umwandlung 361.
Sheldon, J. L. Bestimmung des Brechungsindex von Flüssigkeiten 129.
Shewan, J. M. Bestimmung von Stickstoff in organischen Verbindungen 434.
Shikata, M. Polarographische Untersuchung der Reduktion von Aceton 130.
Shockey, H. H. siehe Samuel, B. L.
Shoemaker, B. H. siehe Rogers, T. H.
Sichert, K. und Bleyer, B. Die Bestimmung von Glucose, Maltose und Dextrin in Zuckergemischen 328.
Siede, B. Verwendung von Glas für den Bau von Geräten zur Herstellung von destilliertem Wasser 43.
Sielisch, J. und Sandke, R. Bestimmung des Schwefels in organischen Substanzen 216, 217.
Šilink, K. Farbreaktion auf Cholesterin 318.
Silverman, L. Bestimmung von Schwefel in Legierungen 11.
Sippel, A. Parachor, eine Anwendung der Oberflächenspannung zur Ermittlung der Konstitution chemischer Verbindungen 151.
Sisley, J. P. siehe Wahl, A.
Sládek, J. und Lipschütz, M. Untersuchung über spezifische Effekte einiger Aminosäuren 132.
Slater, R. H. siehe Lynch, G. R.
Šlendyk, I. siehe Herasymenko, P.
Slotta, K. H. und Haberland, G. Mikrobestimmung von Methoxylgruppen 66.
Slotta, K. H. und Müller, Joh. Halbmikrobestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff, sowie von Schwefel und Halogen 61.
Slusanschi, H. siehe Ionescu, M. V.
Smirnov, N. P. Wesen und Bedeutung des Stimulus bei der Niederschlagsbildung 430.
Smith, M. A. siehe Lowry jun., C. D.
Smrž, J. Löslichkeitsprodukt von Zinkhydroxyd 345.
Spaeth, E. Chemische und mikroskopische Untersuchung des Harns. 6. Auflage 459.
Splittgerber, A. Einheitsverfahren und Normung bei Wasseruntersuchungen 369.
Spormann, W. Über Überchlorsäureester 387. — Siehe auch Meyer, Julius.
Springer, U. Colorimetrische Bestimmung von Humusextrakten 448.
Ssakmin, P. Bestimmung der Olefine und Paraffine im Koksofengas 119. — Vermeidung der bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen über Kupferoxyd auftretenden Fehler 222.
Stainier, C. und Leclercq, L. Bestimmung des Jods im Chinin-Wismutjodid 462, 463.
Stanfield, K. E. Bestimmung von Molybdän in Pflanzen und Böden 228.
Steele, H. K. siehe Gore, H. C.
Steenhauer, A. J. Nachweis von Thallium mit Pikrinsäure 412.
Stein, E. siehe Raudnitz, H.
Steinberger, E. Bestimmung der Harnsäure 380.
Steinhoff, G. Bestimmung von Zucker 329.
Stern, M. J. siehe Mc Lachlan, Th.
Steuart, D. W. Bestimmung der Weinsäure im Apfelwein 373.
Steudel, H. und Wohinz, R. Struktur einfacher Nucleinsäuren 320.
Stoddard, J. L. Bestimmung von Natrium und Kalium in biologischem Material 306.
Storfer, E. Tüpfelnachweis von Ferricyanid 282. — Über Trithioharnstoffcuprochlorid 282.
Storm, C. G. Bestimmung von Mononitrotoluol 437.
Strafford, N. und Crossley, H. Bestimmung kleiner Mengen Schwefel in gewissen organischen Verbindungen 219.
Straub, F. G. Gerät zur kontinuierlichen Herstellung von destilliertem Wasser 44.
Strebinger, R. und Ortner, G. Zur Trennung des Wismuts vom Cadmium 14.

Strohecker, R. Ein neuer Weg zur Ermittlung der Angriffslust (Aggressivität) von Wässern 321. — Beitrag zur Kenntnis der wäßrigen Lösung der Kohlensäure 326. — Siehe auch Tillmans, J.
Strohecker, R., Schilling, K. und Budenbender, E. Bestimmung der freien Kohlensäure in Wässern 321.
Stugart, R. Bestimmung von Eisen in Milch, Milchpulver und anderem biologischem Material 364.
Subrahmanyan, V. siehe Narayanayya, Y. V.
Suchý, K. und Schwaer, L. Bestimmung von seleniger und telluriger Säure 133.
Sullivan, J. T. Stärkebestimmungen 148.
Sun, L. H. siehe Wilson, St. D.
Sunawala, S. D. und Krishnaswami, K. R. Bestimmung von freiem Chlor in Wasser 3, 7.
Suzuki, K. Gerät zur Schmelzpunktsbestimmung 203.
Świetoslawski, W. Ebulliometry 43. — Universalebullioskop 420.
Szebellédy, L. und Jónás, J. Kalium-Nachweis mit Traubensäure 114.
Szebellédy, L. und Tanay, St. Beiträge zum Nachweis der Borsäure mit Alizarin 26. — Mikromethode zur Bestimmung der Säurezahl des Ricinusöles 269.
Szegö, L. und Cassoni, B. Beeinflussung der Rotfärbung des EisenIII-rhodanids 366.
Szél, J. siehe Jendrassik, L.

Takács, F. siehe Jendrassik, L.
Tananaeff, N. A. Zum Nachweis von Mangano-Ion 343.
Tananajew, Iw. Abscheidung von Kalium-Calciumferrocyanid 347, 401.
Tananajew, Iw. und Dawitaschwili, E. Die Anwendung von Zinnamalgam in der chemischen Analyse 175.
Tananajew, Iw. und Djaparidze, E. Zur potentiometrischen Titration von Kalium 347.
Tananajew, Iw. und Georgobiani, M. Die Bestimmung von Zink mit Hilfe eines Adsorptionsindikators 92.
Tanay, St. siehe Szebellédy, L.
Tarvin, D., Todt, H. R. und Buswell, A. M. Bestimmung von freiem Chlor in Wasser 3, 7.
Taylor, T. C., Fletcher, H. H. und Adams, M. H. Bestimmung des alkali-labilen Wertes von Stärke und Stärkeprodukten 149.
Tendeloo, H. J. C. siehe Nierstrasz, C. A.
Terlet, H. und Briau, A. Bestimmung der Phosphorsäure als Molybdänphosphorsäure 161.
Terni, A. siehe Ciusa, R.
Thériault, E. J. Bestimmung von freiem Chlor in Wasser 3, 7.
Thomann, J. und Kälin, A. Herstellung von destilliertem Wasser im Sikospezialtopf 43.
Thomis, G. Bestimmung von Jod in pharmazeutischen Spezialitäten 462.
Thorogood, A. L. siehe Barr, G.
Till, A. Nomenklatur der Böden nach ihrer Zugfestigkeit 455.
Tillmans, J. Bestimmung der aggressiven (kalkaggressiven) Kohlensäure im Wasser 321.
Tillmans, J., Hirsch, P. und Heckmann, W. R. Bestimmung der Kohlensäure im Wasser 322.
Tillmans, J. und Strohecker, R. Bestimmung von Kupfer in Milch 142.
Tingle, A. Reaktion zum Nachweis sulfonierter Lignine 234.
Todd, W. R. und Elvehjem, C. A. Bestimmung von Zink in biologischem Material 291.
Todt, H. R. siehe Tarvin, D.
Tokuoka, M. Untersuchung der Salzwirkung bei der Reduktion von Nitraten und Nitriten 133.
Tokuoka, M. und Ružička, J. Untersuchung der Salzwirkung bei der Reduktion von Nitraten und Nitriten 133.
Train, M. siehe Wolff, R.
Treadwell, W. D. und Beeli, Ch. Kompendiöse Versuchsanordnung zum elektroskopischen Nachweis von gelbem Phosphor neben Tetraphosphortrisulfid 432.
Trebler, H. A. siehe Conn, L. W.
Trénel, M. und Zeiher, E. Untersuchung saurer Waldböden 446.
Treschow, C. und Gabrielsen, E. K. Bestimmung des Nitratstickstoffs in Pflanzen und Böden 449.

Trischler, J. Nähragar 439.
Troitzkaja, M. I. siehe Lurje, J. J.
Trtílek, J. siehe Dubský, J. V.
Truitt, Anna D. siehe Flanders, F. F.
Tschawdarov, D. siehe Karaoglanov, Z.
Tuemmler, F. D. siehe Hale, A. H.
Turnau, R. Beziehungen zwischen Zellmembran und Rohfaser bei pflanzlichen Lebensmitteln 71.
Tuschhoff, E., Westberg, T. und Wahlberg, Y. Bestimmung der offenen und geschlossenen Poren in Schamottekörnern 154.

Überwachungsstelle für Brennstoff- und Energiewirtschaft auf Eisenwerken des Vereins deutscher Eisenhüttenleute. Untersuchung von ungereinigtem, nicht entteertem Schwelgas sowie von ungereinigtem, wenig Teer enthaltendem Heißgas auf seine Gehalte an Staub, Wasser und Teer 123.
Ungerer, E. Bestimmung der Bodenacidität 446.
Urbanyi, L. Colorimetrische Bestimmung von Eisen 367.

Vageler, P. und Alten, F. Lithiumcarbonat als Peptisierungsmittel bei der Bodenanalyse 453.
Vassiliadis, C. Beschleunigung des Austausches von Magnesium und Calcium aus dem Bodenkomplex durch Wasserdampf 443.
Vazquez, J. siehe del Fresno, C.
van der Veen, A. R. W. E. Aristochinnitrat und Optochinnitrat 298.
Velculescu, A. J. siehe Atanasiu, J. A.
Vellenga, S. I. siehe Boruff, C. S.
Velluz, L. siehe Leulier, A.
Verschaffelt, J. E. Bestimmung der Oberflächenspannung 430.
Vickery, H. B. siehe Pucher, G. W.
Vieböck, F. und Fuchs, K. Maßanalytische Bestimmung des Luminals und Veronals zur Prüfung von Luminal- und Veronalnatrium 374.
Vilsmeier, G. Untersuchung der Konstanz der Kali- und Phosphorsäure-Aufnahme durch Aspergillus 439.
Vilsmeier, G. und Poschenrieder, H. Bestimmung der Kali- und Phosphorsäurebedürftigkeit des Bodens 438.
Volmer, M. Oxoniumperchlorat 388.
Vorhes jun., F. A. siehe Wichmann, H. J.
Vorländer, D. und Kaascht, E. Abscheidung eines schweren explosiblen Öls aus Überchlorsäure mit alkoholischem Chloroform 13.
Vorländer, D. und v. Schilling, R. Darstellung und Eigenschaften wasserfreier Überchlorsäure 13.
Vuillemin, R. G. Gerät zur Herstellung von sterilem destilliertem Wasser 44.

Wagenaar, M. Mikrochemische Reaktionen zur Identifizierung von Chinincarbonat (Aristochin) und Chinin-Kohlensäureäthylester (Euchinin) 298.
Wagner, E. siehe Dubský, J. V.
Wagner, E. C. siehe La Lande jun., W. A.
Wagner, H. siehe Hofmann, K. A.
Wahl, A. und Sisley, J. P. Umgestaltung der Liebigmethode zur Halbmikromethode 67.
Wahlberg, Y. siehe Tuschhoff, E.
Walden, G. H., Hammett, L. P. und Edmonds, S. M. Silberreduktor 287.
Walsh, W. L. und Milas, N. A. Schaltschema für Thermoregulator 423.
Walter, P. Gerät zur Bestimmung der Dichte fester Stoffe 201. — Gerät zur selbständigen Gasanalyse 201. — Geräte zur Bestimmung der Porosität fester und halbfester Stoffe 201.
Warnecke, G. Bestimmung von Jodkalium in Jodtinktur 459.
Waterman, H. C. siehe Rask, O. S.
Waterman, R. E., Koch, F. C. und Mc Mahon, W. Holzkonservierung 240.
Waterman, R. E. und Williams, R. R. Wertermittlung von Holzkonservierungsmitteln mittels junger Baumschößlinge 239.
Watkin, J. E. siehe Knowles, F.
Weber, H. H. Praktische Lösungsmittelanalyse. 222.
Wehrli, S. siehe Mezener, M.
Weichherz, J. Bestimmung von Jodkalium in Jodtinktur 460.

Weider, O. Ermittlung der zweiten Dissoziationskonstante der Kohlensäure 431.
Weinberg, G. I. und Beninson, S. Bestimmung von Sauerstoff in Stahl 50.
Weinland, R. Bestimmung von Jodkalium in Jodtinktur 459.
Weiß, F. Bestimmung von Jodkalium in Jodtinktur 459.
Welsowski, W. N. Gerät zur Bestimmung des Volumgewichtes von festen Körpern, insbesondere von keramischen Scherben 420.
Wenger, P. siehe Cimerman, Ch.
Wenigerówna, B. siehe Kemula, W.
Wensel, H. T. siehe Roeser, W. F.
Westberg, T. siehe Tuschhoff, E.
Wetlaufer, L. A. und Gregor, J. B. Volumetrische Bestimmung der Verdampfungsgeschwindigkeit 429.
Whitnah, C. H. und Anderson, H. L. Bestimmung von Calcium, Magnesium und Phosphor in Kondensmilch 142.
Wichmann, H. J., Murray, C. W., Harris, M., Clifford, P. A., Loughrey, J. H. und Vorhes jun., F. A. Bestimmung von Blei in Lebensmitteln 70.
Wiertelak, J. und Schillak, R. Chemische Analyse des Holzes und ihre Bedeutung für die Bewertung dieses Rohstoffes in der chemischen Industrie 233.
Wiessmann, H., Bollmann, A. und Müller, F. W. Bestimmung der leicht aufnehmbaren Pflanzennährstoffe 440.
Wiley, W. J. Bestimmung von Spuren Schwefelwasserstoff in Kanalgasen 122.
Wiley, W. J. und Gill, A. H. Bestimmung der Rhodanzahl 146.
Wilhelm, C. siehe Reuchlin, E.
Williams, R. R. Holzkonservierung 234. — Siehe auch Waterman, R. E.
Willstaedt, H. Bestimmung von Kalium in Körpersäften 418.
Wilson, St. D. und Sun, L. H. Halbmikrobestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff nach ter Meulen-Heslinga 207.
Winkel, A. und Proske, G. Elektrolytische Reduktion von Carbonylverbindungen 129.
Winkler, L. W. Bestimmung von Kalium- und Natriumjodid 461.
Winogradoff, W. N. siehe Karjakin, J. V.
Winogradsky, S. Bestimmung des Nährstoffbedürfnisses des Bodens 440.
Wise, W. siehe Hughes, E. B.
Witte, M. Grundlagen der Messung von Körperfarben für praktische Zwecke 126.
Wohinz, R. siehe Steudel, H.
Wolf, L. Zur Potentiometrie mittels mehrerer in Serie geschalteter Elektrodenpaare 338. — Passivierbare Metalle in bimetallischen Elektrodenpaaren 339.
Wolff, R. Bestimmung von Calcium in biologischem Material 305.
Wolff, R. und Train, M. Bestimmung von Magnesium in tierischen Geweben 302.
Wood, A. R. Bestimmung des Natrongehaltes von Gläsern 156.
v. Wrangell, Margarethe. Beurteilung der Nährstoffgehalte eines Bodens 445.
Wüst, J. siehe Fajans, K.
Wulff, P. Anwendung physikalischer Analysenverfahren in der Chemie 41.

Yant, W. P. siehe Schrenk, H. H.
Young, A. W. Bestimmung des Nährstoffbedürfnisses des Bodens 440.
Youngburg, G. E. und Pucher, G. W. Bestimmung von Pentosestoffwechsel 320.

Zahnd, H. und Clarke, H. T. Bestimmung von Schwefel in organischen Verbindungen 218.
Zedtwitz, A. siehe Hofmann, K. A.
Zeiher, E. siehe Trénel, M.
van Zijp, C. Nachweis von Saccharin 294.
Zwergal, A. siehe Heinze, R.
Zwieg, W. und Eck, F. Verbrennungsröhren aus NGT_3-Stahl für die Elementaranalyse fester und flüssiger Brennstoffe nach Liebig 60.

Sachverzeichnis.

(Die Salze sind bei den betreffenden Metallen zu suchen.)

Ablagerungen, Kaliumgehalt 446.
Absorptionsgerät zum Aufsetzen auf Glasflaschen 203.
Acetat-Ion, Prüfung 396.
Acetylen. Schnellbestimmung von in Entwicklerwasser gelöstem Acetylen 223.
Acidität, von Böden, Bestimmung446; von Methylalkohol, Bestimmung 70.
Adalin, Reaktion 377.
Adsorption in Salzkrystallen 85.
Adsorptionsanalyse, chromatographische, zur Trennung farbloser Stoffe 45.
Adsorptionsindikatoren und Austauschadsorption 137.
Adsorptionskapazität, Bestimmung im Boden 448.
Aggressivität von Wässern, Ermittlung 321.
Aldehyde, Bestimmung in ranzigen Fetten 146.
Alkali, polarographische Bestimmung 426.
Alkalirhodanid, Anomalien der Färbung 362.
Alkaloide der Chinolin- und Isochinolinreihe, polarographisches Verhalten 131.
Alkaloidsalze, Krystallfällung durch Aussalzen 294.
Alkohol-Wasser-Gemische, Bestimmung des Brechungsvermögens 128.
Alkoholzahl, Bestimmung in Jodtinktur 78.
Alterung, künstliche, von Mineralölen, Veränderung der analytischen Kennzahlen 458.
Alumel, Baustoff für Thermoelemente 424.
Alumel-Platin-Thermoelemente, Eichtabellen 424.
Aluminium, Nachweis im qualitativen Analysengang 49; Mikronachweis 280, 281. — Bestimmung kleiner Mengen in Vegetabilien 226.
Amidstickstoff, Bestimmung in Pflanzengeweben 157.
Amine, aliphatische, elektrolytische Reduktion 131.
Aminosäuren, polarographische Bestimmung in Heilmitteln für perniziöse Anämie 132.
Ammoniak, Mikrobestimmung, in biologischen Flüssigkeiten 317; im Harn 318.
Ammoniakstickstoff, Bestimmung in Pflanzengeweben 157.
Ammonium, Mikronachweis mit Pikrinsäure 414. — Mikrobestimmung in biologischem Material 306.
Ammoniumsulfat, technisches, Bestimmung des Sulfats 26.
Amygdalin, Mikronachweis von Glucose 293.
Analyse, chemische, Anwendung von Zinnamalgam 175. — Qualitative, mikrochemische, Anwendung der Pikrinsäure 411.
Analysengang ohne Anwendung von Ammoniumsulfid 48.
Analysenquarzlampe in der Praxis der Textilveredlung 128.
Angreifbarkeit von Emaille, Untersuchung 222.
Angriffslust (Aggressivität) von Wässern, Ermittlung 321.
Anionen, systematischer Gang zur Erkennung und Trennung 395. — Apparatur zur Bestimmung 396, 407.
Anoden, Stromspannungskurven 135.
Anteile, brennbare, Bestimmung in Rauchgasen 121.
Antimon, Bestimmung mit Zinnamalgam 178.
Apatit, Härtegrad 431.
Apfelwein, Bestimmung der Weinsäure 373.
Arbutin, Mikronachweis von Glucose 293.
Aristochin, Reaktion 298.

Arsen, Bestimmung, mit Zinnamalgam 178; in Kohle 153; in Pflanzenmaterialien 224; kleiner Mengen neben Wolframsäure 96; konduktometrische, kleiner Mengen mit visueller Beobachtung 288; Mikrobestimmung im Harn 308. — Elektrolytische Anreicherung in biologischen Flüssigkeiten 359. — Bürette zur Bestimmung kleiner Mengen 290. — Destillationsapparat zur Bestimmung 97.
Arsenat-Ion, Prüfung 401.
Arsenit-Ion, Prüfung 402, 404.
Arzneimittel, Bestimmung von Barbital 377.
Atophan, Reaktion 376.
Austauschadsorption und Adsorptionsindikatoren 137.

Backkohlen, Bestimmung des Ausbringens an Koks, Gas und Nebenprodukten bei der Verkokung 152. — Messung der Plastizität im Erweichungszustand 76.
Barbital, Bestimmung im Harn und in Arzneimitteln 377.
Barbitursäure, alkalimetrische Bestimmung 376. — Identifizierung der Hypnotica der Barbitursäurereihe 376.
Barium, Nachweis im qualitativen Analysengang 50; Mikronachweis mit Pikrinsäure 414.
Bariumwerte des Butterfettes verschiedener Tierarten 144.
Basen, Mikrobestimmung in biologischem Material 306; austauschfähige, Bestimmung im Boden 448.
Belebtschlamm, Bestimmung der Schwebestoffe 72.
Benetzungswärme, Calorimeter zur Bestimmung im Boden 455.
Benzinkohlenwasserstoffe, Bestimmung des potentiellen Harzgehaltes 150.
Benzol, Bestimmung, in Gas 119; mikrocolorimetrische in Luft 120.
Bestandteile, flüchtige, Einfluß der Verkokungsbedingungen auf die Ausbeute bei der Tiegelverkokung 150.
Beton, frischer, Untersuchung 72.
Biologische Flüssigkeiten, Halbmikrobestimmung von Kohlenstoff 378; Mikrobestimmung, von Rhodan 315; von Ammoniak 317. — Elektrolytische Anreicherung von Arsen 359.
Biologische Materialien, colorimetrische Bestimmung von Eisen 364; Mikrobestimmung, von Blei 299; von Wismut 301; von Ammonium 306; von Phosphor 308.
Bitumenemulsionen, Untersuchung 72.
Blähgrad von Kohlen, Bestimmung 75.
Blausäure siehe Cyanwasserstoff.
Blei, Mikronachweis, mit Pikrinsäure 415; in Liquor 299. — Bestimmung, mit Zinnamalgam 179; in Krystallgläsern 156; in Lebensmitteln und Spritzrückständen 70; in Fleischkonserven 71; Mikrobestimmung, in Knochen und biologischen Materialien 299; in Organen 301; im Blut 301; im Harn 301; im Stuhl 301.
Blütennektar, Mikronachweis von Glucose 293.
Blut, Bestimmung des Kohlensäuredrucks 81; Mikrobestimmung, von Blei 301; von Kalium 307; von Brom 313, 315; von Ammoniak und Harnstoff 317; von Cholesterin 319; von Harnsäure 381. — Apparat zur Bestimmung des Gesamt- und Reststickstoffs nach Kjeldahl 310.
Blutfiltrate, Mikrobestimmung, von Phosphor 308; von Stickstoff 313.
Blutkörperchen, Mikrobestimmung von Calcium 305.
Boden, Bestimmung, von Molybdän 228; der Kalibedürftigkeit 438, 442, 443, 445; der Phosphorsäurebedürftigkeit 438, 440, 441, 443, 444, 445; des Nährstoffbedürfnisses 440, 442, 445; von Calcium und Magnesium 443; des Austauschvorganges 445; der austauschfähigen Basen 448; der Aufnahmefähigkeit von ersetzbarem Natrium und Kalium 445; der Bodenreaktion und des Kalkzustandes 446; der Gesamtacidität 446; der Wärmetönung 447; der Adsorptionskapazität 448; der organischen Bestandteile 448; der Carbonate 448; der Cellulose 448; des Nitratstickstoffs 449; des SiO_2-Sesquioxyd-Verhältnisses 451; des Brechungsexponenten bodenkundlich wichtiger Verbindungen 452; der mechanischen Zusammensetzung 452. — Vorbehandlung der Böden für die Schlämmanalyse 453. — Struktur-

faktor zur Festlegung der natürlichen Bodeneigenschaften 454. — Wolfsche Zentrifuge für die mechanische Bodenanalyse 455. — Nomenklatur der Böden 455. — Calorimeter für die Bestimmung der Benetzungswärme 455.

Bodenanalyse, mechanische, Verwendung der Wolfschen Zentrifuge 455.

Bodenkunde 438.

Borat-Ion, Prüfung 398.

Borsäure, Nachweis mit Alizarin 26.

Brechungsindex von Flüssigkeiten, Bestimmung 129.

Brechungsvermögen von Zuckerlösungen, pharmazeutischen Sirupen, fetten Ölen, Alkohol-Wassergemischen und Tinkturen, Bestimmung 128.

Brennbarkeit von gefärbtem Holz, Untersuchung 232.

Brennschwindung von Ton, Bestimmung 156.

Brennstoffasche, Einfluß der Oxydationsstufe von Eisen bei der Bestimmung des Schmelzpunktes 77.

Brennstoffe, feste, Bestimmung, der Rauchgasmenge und deren Wärmeinhalten 76; der Zündtemperatur 77. — Feste und flüssige, Elementaranalyse 60.

Brom, Bestimmung in organischen Verbindungen 436; Mikrobestimmung 287; im Blut 313, 315.

Bromat-Ion, Prüfung 407.

Brom-Ion, Prüfung, 402, 406.

Bromural, Reaktion 377.

Brot, Vorkommen und Ursache gefärbter Punkte 148.

Bunsenbrenner, Blechcylinder zur Umkleidung beim Erhitzen von Glaskolben 205.

Butterfett, Bestimmung in Gegenwart von Cocosöl 143. — Bariumwerte des Butterfettes verschiedener Tierarten 144.

Cadmium, Mikronachweis 276; neben Zink, Kupfer, Nickel und Kobalt 277. — Bestimmung in Zinkkonzentraten und metallischem Zink 34. — Trennung von Wismut 14.

Caesium, Tüpfelreaktion 281; neben Rubidium 281.

Calcit, Härtegrad 431.

Calcium, Nachweis im qualitativen Analysengang 50; Mikronachweis mit Pikrinsäure 415. — Bestimmung, im Boden 443; in Kondensmilch 142; im Wasser 369; Mikrobestimmung, in Plasma und Serum 303; in Blutkörperchen 305; in Geweben 302; in menschlichen und tierischen Organen 306.

Calciumcarbid, Bestimmung der Vergasungsgeschwindigkeit 223.

Calciumphytat, Bestimmung des Phytinphosphors 225.

Capillarviscosimeter 136.

Carbonate, Bestimmung im Boden 448.

Carbonat-Ion, Prüfung 396.

Carbonylverbindungen, elektrolytische Reduktion 129.

Carotin, colorimetrische Bestimmung 126.

Cellulose, Ermittlung im Boden 448.

Cer, elektrolytische Bestimmung 425.

Chemikalien, fleischrötende, Nachweis 141.

Chinidin, elektrolytische Reduktion 131.

Chinin, polarographisches Verhalten 131. — Erniedrigung der Wasserstoffüberspannung durch Chinin 132.

Chinincarbonat (Aristochin), Reaktion 298.

Chinin-Kohlensäureäthylester (Euchinin), Reaktion 298.

Chinin-Wismutjodid, Bestimmung von Jod 462.

Chinolin, elektrolytische Reduktion 131. — Alkaloide der Chinolinreihe, polarographisches Verhalten 131.

Chlor, Bestimmung, in organischen Verbindungen 436; in Wasser mit Dimethyl-p-phenylendiamin 1; volumetrische Mikrobestimmung 287.

Chloramin, Bestimmung in Wasser 371.

Chlorat-Ion, Prüfung 407.

Chlorid, colorimetrische Bestimmung in Wasser 371. — Prüfung 402, 406.

Chlor-Ion siehe Chlorid.

Chlorophyll, Nachweis und Bestimmung in Pflanzenteilen 225.

Cholesterin, Farbreaktion 318. — Mikrobestimmung in Vollblut, Serum und Plasma 319.

Chrom, Nachweis im qualitativen Analysengang 49.

Chromat-Ion, Prüfung 399.
Chromatographische Adsorptionsanalyse zur Trennung farbloser Stoffe 45.
Chromel, Baustoff für Thermoelemente 424.
Chromel - Alumel - Thermoelemente, Eichtabellen 424.
Chromel - Platin - Thermoelemente, Eichtabellen 424.
Chromelektrolyte, Prüfmethoden 223.
Cinchonidin, polarographisches Verhalten 131.
Cinchonin, polarographisches Verhalten 131.
Coffein, Mikrobestimmung 296; in Kaffeesurrogaten 296. — Unterscheidung von Theobromin 298. — Krystallformen und Brechungsindex 297.
Colorimeter, lichtelektrisches 126.
Colorimeterkasten 126.
Colorimetrie 126.
Cumarin, Mikronachweis in Drogen 295.
Cyanid-Ion, Prüfung 396.
Cyanwasserstoff, Bestimmung in damit behandelten Erzeugnissen, wie Kakao, Tabak und Weizen 374.
Cystein, polarographische Mikrobestimmung in Hydrolysaten von Proteinen 381.
Cystin, polarographische Mikrobestimmung, in Hydrolysaten von Proteinen 381; im Haar 382.

Dampfdruckregulator 47.
Dampferzeuger, Bedeutung der Genauigkeit der Heizwertbestimmung bei Abnahmeversuchen an Dampferzeugern 73.
Dauerpasteurisierung der Milch, Nachweis 143.
Destillation, Nebelbildung 30. — Apparat zur kontinuierlichen Destillation größerer Lösungsmittelvolumina 44.
Destillationsaufsatz für leicht schäumende Flüssigkeiten 44.
Dextrin, Bestimmung in Zuckergemischen 328.
Dichte, von kleinen Krystallen, Bestimmung 117; von Wasserdampf, Bestimmung 118. — Mikropyknometer zur Bestimmung von geringen Flüssigkeitsmengen 116. — Gerät zur Dichtebestimmung von festen Stoffen 201.
Diffusionsströme im Zusammenhang mit der Erneuerungsperiode der Kathodenoberfläche 134.
Dissoziationskonstante der Kohlensäure, Ermittlung 431.
Drogen, Mikronachweis von Cumarin 295.
Drucke, Manostat zum Konstanthalten 204.
Druckluft, staub- und ölfreie, Voith-Stauber-Kompressor zur Herstellung 204.
Druckregulator 47. — Manometrischer 422.
Durchgasungsmittel, Bestimmung in damit behandelten Erzeugnissen 374.
Durchlässigkeit von Gläsern für ultraviolettes Licht, Messung 127.

Edelbranntweine, Verfeinerungsmittel 141.
Edelgase, Nachweis von Stickstoff 126.
Eier, Untersuchung 139.
Eisen, Tüpfelreaktion mit p-Aminophenol 277. — Nachweis im qualitativen Analysengang 49. — Bestimmung, mit Zinnamalgam 176; in Milch, Milchpulver und biologischem Material 364; colorimetrische 360, 366, 367; titrimetrische Mikrobestimmung 286. — Cerimetrische Titration kleiner Mengen mit a, a'-Dipyridyl als Indikator 287. — Gemische von metallischem Eisen mit Eisenoxyden, nomographische Methode für die indirekte Analyse 181.
Eisenoxyd. Gemische von Eisenoxyden mit metallischem Eisen, nomographische Methode für die indirekte Analyse 181.
Eisenrhodanid, Anomalien der Färbung 362, 366.
Elektroanalyse 424.
Elektrodenpaar, bimetallisches (Platin-Nickel), Brauchbarkeit für elektrometrische Titrationen 429. — Anwendung mehrerer in Serie geschalteter Elektrodenpaare in der Potentiometrie 338.
Elementaranalyse, Beseitigung der Fehlerquelle 52.

Elemente, seltene, elektrolytische Bestimmung 424.
Emaille, Untersuchung der Angreifbarkeit 222.
Emissionsspektralanalyse 357.
Emulsin, Mikronachweis 384.
Entgasungsverlauf von Kohlen, Bestimmung 75.
Enzyme, Nachweis 383.
Erden, seltene, potentiometrische Bestimmung 389.
Erdgas, entbenziniertes, Bestimmung des Restgehaltes an Leichtbenzin 152.
Erdreich. Gehalt an Kalium 446.
Erweichung von Kohlen, Bestimmung 74.
Erythrocyten, Mikrobestimmung von Harnsäure 381.
Euchinin, Reaktion 298.
Extraktion 45.
Extraktionsgerät, für Flüssigkeiten mit spezifisch leichteren Lösungsmitteln 45; für flüssige Systeme 202.

Fällungstitrationen 428.
Ferricyanid, Tüpfelnachweis 282. — Titration mit Indigocarminlösung 286.
Ferricyan-Ion, Prüfung 404.
Ferrocyan-Ion, Prüfung 402.
Ferrosilicium, Bestimmung von Silicium 51.
Fette, ranzige, Bestimmung von Aldehyden 146. — Untersuchung 143. — Tierische Fette, Bariumwert 144. — Unterchlorigsäurewert als neue Fettkonstante 145. — Raffinierte und unraffinierte, Unterscheidung 458.
Filtermaterial für Filtrationen bei tiefen Temperaturen 45.
Filtration von Flüssigkeiten bei Unterdruck 44. — Filtermaterial für Filtrationen bei tiefen Temperaturen 45.
Filtrationsenzyme, Bestimmung der pektolytischen Kraft 140.
Filtriergerät 45.
Fleisch, Nachweis fleischrötender Chemikalien 141.
Fleischkonserven, Bestimmung von Blei 71.
Flüssigkeiten, Bestimmung, des Brechungsindex 129; kohlensäurehaltige, Bestimmung des Kohlensäuredrucks 81; organische, leicht flüchtige oder explosive, Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff 57; biologische, Mikrobestimmung von Rhodan 315; von Ammoniak 317; Halbmikrobestimmung von Kohlenstoff 378. — Biologische, elektrolytische Anreicherung von Arsen 359. — Apparatur zur Bestimmung des spezifischen Gewichts 108. — Mikropyknometer zur Bestimmung der Dichte 116. — Destillationsaufsatz für die Destillation leicht schäumender Flüssigkeiten 44. — Trichter zur Schnellfiltration durch Filtrierpapier bei Unterdruck 44. — Extraktionsgerät für Flüssigkeiten mit spezifisch leichteren Lösungsmitteln 45. — Gerät zur Messung der Viscosität bei hohen Drucken 136.
Fluor, Bestimmung in Wasser 370. — Klinische Bedeutung von Spuren in Wasser 370.
Fluor-Ion, Prüfung 399.
Fluorit, Härtegrad 431.
Formaldehyd, elektrolytische Reduktion 129, 130.
Formolzahl zur Beurteilung von Fruchtsäften u. dergl. 139.
Forstböden, Untersuchung 446.
Fraktionierkolonne, Bestimmung der Wirksamkeit 44.
Fruchtbranntwein, Vorkommen von Methylalkohol 373.
Fruchtlimonadensirupe, Formolzahl zur Beurteilung 139.
Fruchtsäfte, Formolzahl zur Beurteilung 139.
Früchte, Bestimmung von Phosphor 80; Mikrobestimmung von Glucose 293. — Untersuchung 372.
Futtermittel, Bestimmung von Phosphor 80.

Galalith. Prüfung der Gegenstände auf Galalith 197.
Gasanalyse, Fehlermöglichkeiten 121. — Gerät zur selbständigen Analyse 201.
Gase, Bestimmung, des Ausbringens an Gas bei der Verkokung von Backkohlen 152; des absoluten Wasserdampfs 118; von Benzol 119. — Messung der Menge nach dem Impfverfahren 124. — Fehlermöglichkeiten bei der Bestimmung des spezifischen Gewichts 125. — Extraktion aus Metallen 431.

Gasgemische, Untersuchung 120.
Gasolin, Bestimmung der Farbbeständigkeit 150.
Gedärme, Mikronachweis von Quecksilber 294.
Geflügelläusepulver, Bestimmung von Naphthalin 455.
Gemische von Eisenoxyden und metallischem Eisen, Berechnungen und nomographische Methoden für die indirekte Analyse 181. — Rückflußregler für die fraktionierte Laboratoriumsdestillation 201.
Generatorgas, Bestimmung von Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd 123.
Germaniumsäure, Tüpfelreaktion 279.
Gerste, Bestimmung des Phytinphosphors 225.
Getreide, Bedeutung der reduzierenden Kraft für die Qualitätsprüfung 147.
Gewebe, Mikrobestimmung, von Magnesium 302; von Calcium 302; von Kalium 307; von Brom 315; von Jod 315.
Gewicht, spezifisches siehe spezifisches Gewicht.
Gichtgase, Messung der Menge nach dem Impfverfahren 125.
Glas, Bestimmung von Natriumoxyd 156. — Messung der Durchlässigkeit für ultraviolettes Licht 127.
Glasflaschen, Absorptionsgerät zum Aufsetzen 203.
Glaskolben. Blechcylinder zur Umkleidung eines Bunsenbrenners beim Erhitzen von Glaskolben 205.
Gleichgewichtsuntersuchung in konzentrierten Lösungen bei tiefen Temperaturen 47.
Glucose, Mikronachweis in Amygdalin und Arbutin 293. — Bestimmung, in Sirupen und Limonaden 139; in Zuckergemischen 328.
β-Glucosidase, Mikronachweis 384.
Glucoside, mikrochemischer Nachweis 293.
Glycerin, mikrojodometrische Bestimmung 140.
Grapefruitrückstände, Gewinnung von Pektin und Naringin 372.
Grenzströme, polarographische Messungen in Lösungen reiner Salze 134. — Abhängigkeit von der Diffusionskonstanten, der Tropfgeschwindigkeit und der Tropfengröße 134.
Grieß, Bestimmung der Ranzidität 147.
Güteziffer, Feststellung bei spektralanalytischen Untersuchungen 353.
Gummimischungen, Bestimmung von Schwefel 11.

Haar, Mikrobestimmung von Cystin 382.
Hafer, Bestimmung des Phytinphosphors 225.
Halogen, Nachweis in organischen Verbindungen 221. — Bestimmung in organischen Verbindungen 61, 65, 66.
Harn, Bestimmung, von Phosphor 80; von Barbital 377; Mikrobestimmung, von Blei 301; von Arsen 308; von Ammoniak 318; von Kohlenstoff 378; von Harnsäure 380.
Harnsäure, Mikrobestimmung, in Körperflüssigkeiten 380, 381; im Harn 380; im Blut 381; in Erythrocyten 381.
Harnstoff, Mikrobestimmung in biologischen Flüssigkeiten 317.
Harz, Bestimmung in Benzinkohlenwasserstoffen 150.
Heilmittel, Bestimmung der Aminosäuren 132.
Heißextraktionsgerät für größere Substanzmengen 45.
Heißgas, ungereinigtes, Bestimmung von Staub, Wasser und Teer 123.
Heizgranate aus Duranglas zur Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Verbindungen 215.
Heizstoffe, feste, Bestimmung von Sauerstoff 154.
Heizwert, Bedeutung der Genauigkeit der Bestimmung bei Abnahmeversuchen an Dampferzeugern 73.
Herapathit, Reaktion 298.
Herz, Mikronachweis von Quecksilber 294.
Holz, Bestimmung von Methoxyl 231; kyanisiertes, Bestimmung von Quecksilber 235. — Gefärbtes, Untersuchung der Brennbarkeit 232. — Analyse und Bedeutung für die Bewertung in der chemischen Industrie 233.
Holzkonservierungsmittel, toximetrische Bestimmung 236. — Chemische Studien 234. — Wertermittlung mittels junger Baumschößlinge 239.

Honig, Einfluß des Alterns auf die Zusammensetzung 373.
Horn. Prüfung der Gegenstände auf Horn 197.
Humus, Bestimmung der organischen Bestandteile 448.
Humusextrakte, colorimetrische Bestimmung 448.
Hydrastin, polarographisches Verhalten 132.
Hydrolysate von Proteinen, Mikrobestimmung von Cystin und Cystein 381.
Hypnotica der Barbitursäurereihe, Identifizierung 376.
Hypochlorit-Ion, Prüfung 396.
Hypophyse, Mikrobestimmung von Jod 315.

Indiana-Oxydations-Test für Motorenschmieröle 151.
Indigocarmin, Bestimmung 286. — Verwendung in der Mikromaßanalyse 285.
Isochinolin. Alkaloide der Isochinolinreihe, polarographisches Verhalten 131.
Isopropylalkohol, Bestimmung 33.

Jod, Mikronachweis 282. — Bestimmung, in organischen Verbindungen 66, 436; in Jodtinktur 78, 79, 461; in pharmazeutischen Spezialitäten 462; im Chinin-Wismutjodid 462; Mikrobestimmung in Aschelösungen von Blut und tierischen Geweben 315; volumetrische Mikrobestimmung 287. — Prüfung 402, 406.
Jodat-Ion, Prüfung 399.
Jodkaliumsalbe siehe Kaliumjodidsalbe.
Jodpepton, Bestimmung von Jod 462.
Jodpräparate; Untersuchung 459.
Jodtanninpräparate, Bestimmung von Jod 462.
Jodtinktur, Bestimmung, von Kaliumjodid 78, 79, 459, 460, 461; von Jod 78, 79; der Alkoholzahl 78; des Säuregrades 79.
Jodzahl von Ricinusöl, Schnellmethode 145.

Kaffee, Bestimmung in Kaffeemischungen 371.
Kaffeemischungen, Bestimmung von Kaffee und Zichorie 371.
Kaffeesurrogate, Mikrobestimmung von Coffein 296.
Kakao, Bestimmung von Cyanwasserstoff 374.
Kalibedürftigkeit, Bestimmung im Boden 438, 442, 443, 445.
Kalimeter für polarographische Bestimmungen 425.
Kalium, Nachweis mit Traubensäure 114; Mikronachweis mit Pikrinsäure 413. — Bestimmung, nach dem Nitritverfahren 417; polarographische 446; Mikrobestimmung 288; volumetrische Mikrobestimmung in Gewebe, Blut und Serum 307. — Mikrobestimmung und Trennung von Natrium 166. — Potentiometrische Titration 347. — Gehalt in Ablagerungen, technischen Produkten und im Erdreich 446.
Kaliumbromidlösungen, Passivitätsphänomene bei polarographischen Untersuchungen 135.
Kaliumchloridlösungen, Passivitätsphänomene bei polarographischen Untersuchungen 135.
Kaliumjodid, Bestimmung 461; in Jodtinktur 78, 79, 459, 460, 461; in Unquentum Kalii jodati 463.
Kaliumjodidsalbe, Bestimmung 463.
Kanalgase, Bestimmung von Spuren Schwefelwasserstoff 122.
Katalase, Mikronachweis 384.
Keramische Scherben, Gerät zur Bestimmung des Volumgewichts 420.
Kieselfluorwasserstoffsäure, Prüfung 399.
Kieselsäure, Bestimmung in Quarziten durch Abrauchen mit Fluorwasserstoffsäure 100. — Prüfung 401.
Knochen, Mikrobestimmung von Blei 299.
Kobalt, Nachweis im qualitativen Analysengang 49; Mikronachweis mit Pikrinsäure 415.
Kodein, polarographisches Verhalten 132.
Körper, feste, Bestimmung des spezifischen Gewichts 117. — Gerät zur Bestimmung des Volumgewichts 420.
Körperfarben, Messung 126.
Körperflüssigkeiten, Mikrobestimmung von Harnsäure 380, 381.
Kohlen, Bestimmung, von Arsen 153; des Probegewichts bei der Probe-

nahme 152; des Verhaltens bei der Erweichung und Koksbildung 73. — Verkokung 152. — Einfluß der Verkokungsbedingungen auf die Ausbeute an flüchtigen Bestandteilen bei der Tiegelverkokung 153. — Kohlenbeurteilung 153. — Siehe auch unter Steinkohle.

Kohlendioxyd, festes, als Filtermaterial für Filtrationen bei tiefen Temperaturen 45.

Kohlensäure, Ermittlung der zweiten Dissoziationskonstante 431. — Bestimmung in Rauchgasen 118.

Kohlensäuredruck, Bestimmung in kleinen Mengen von kohlensäurehaltigen Flüssigkeiten 81.

Kohlensäurehaltige Flüssigkeiten, Bestimmung des Kohlensäuredrucks 81.

Kohlensäureschnee als Filtermaterial für Filtrationen bei tiefen Temperaturen 45.

Kohlenstoff, Bestimmung, in organischen, leicht flüchtigen oder explosiven Flüssigkeiten 57; in organischen Verbindungen 58, 60, 61, 64, 205, 206, 207, 208, 210, 211, 213, 215; Halbmikrobestimmung in biologischen Flüssigkeiten 378. — Heizgranate aus Duranglas für die Bestimmung 215.

Kohlenwasserstoffe, Vermeidung der Fehler bei der Verbrennung über Kupferoxyd 221.

Koks, Bestimmung des Ausbringens an Koks bei der Verkokung von Backkohlen 152.

Koksofengas, Bestimmung der Paraffine und Olefine 119.

Kompressor zur Herstellung staub- und ölfreier Druckluft 204.

Kondensmilch, Bestimmung von Calcium, Magnesium und Phosphor 142.

Korund, Härtegrad 431.

Kraft, pektolytische, von Filtrationsenzymen, Bestimmung 140; reduzierende, von Getreide und Mehl, Bestimmung 147.

Kraftstoffe, Bestimmung der Motoreignung (Octanzahl) 151.

Krystalle, Bestimmung der Dichte 117.

Krystallgläser, Bestimmung von Blei 156.

Kühler, Modifikation des Liebig-Kühlers 202.

Kugelmühle, transportable 204.

Kuhbutter, Bariumwert 144.

Kupfer, Tüpfelreaktion mit p-Aminophenolchlorhydrat 277. — Bestimmung, mit Zinnamalgam 177; kleiner Mengen in Milch 142; Mikrobestimmung 283. — Metallisches, Verwendung als Rohrfüllung in der Elementaranalyse 52.

Laboratoriumsdestillation, fraktionierte, von Gemischen, Rückflußregler 201.

Lanthan, Bestimmung, mit o-Oxychinolin 191; potentiometrische 391.

Lebensmittel, Bestimmung von Blei 70. — Beziehungen zwischen Zellmembran und Rohfaser bei pflanzlichen Lebensmitteln 71.

Legierungen, Bestimmung von Schwefel 11.

Leichtbenzin, Bestimmung des Restgehaltes im entbenzinierten Erdgas 152.

Lichtfilter, Genauigkeit und Reinheit 128.

Lichtmessung 127.

Liebig-Kühler 202.

Lignin, sulfoniertes, Reaktion 234. — Bestimmung bei tiefen Temperaturen 230.

Lignon siehe Lignin.

Limonade, Bestimmung der Glucose 139.

Linoleumzement, Bestimmung von Lynoxyn 194.

Lipase, Mikronachweis 384. — Messung der Wirkungen 382.

Liquor, Nachweis kleiner Bleimengen 299. — Mikrobestimmung von Rhodan 315.

Lösungsmittel, Apparat zur kontinuierlichen Destillation größerer Volumina 44.

Luft, Bestimmung, von Methylalkoholdampf 121; mikrocolorimetrische von Benzol 121. — Messung der Menge nach dem Impfverfahren 124.

Luminal, Reaktion 376. — Bestimmung 374; neben Veronal 375.

Luminalnatrium, Bestimmung 374.

Lynoxyn, Bestimmung in Linoleumzement 194.

Magnesium, Nachweis im qualitativen Analysengang 49; Mikronachweis 280; mit Pikrinsäure 414. — Bestimmung, in Kondensmilch 142; in Wasser 369; im Boden 443; Mikrobestimmung in tierischen Geweben 302.
Maltose, Bestimmung in Zuckergemischen 328.
Malzdiastase, Bestimmung der Verzuckerungskraft 149.
Mangan, Reaktion mit Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung 432. — Nachweis im qualitativen Analysengang 50; Mikronachweis 280. — Mikropolarographische Bestimmung in organischen Materialien 132. — Abscheidung an der Quecksilberkathode 104.
Manganat-Ion, Bestimmung mit Zinnamalgam 179.
Mangano-Ion, Nachweis 343.
Manometer mit Ölfüllung 421. — Abgekürztes Manometer 421.
Manostat für das Konstanthalten von Drucken 204.
Marmelade, Formolzahl zur Beurteilung 139.
Maßanalyse 137. — Verwendung von Indigocarmin 285.
Materialien, biologische, colorimetrische Bestimmung von Eisen 364; Mikrobestimmung, von Blei 299; von Wismut 301; von Ammonium 306; von Phosphor 308. — Organische, mikropolarographische Bestimmung von Mangan 133.
Mehl, Bestimmung der Ranzidität 147. — Bedeutung der reduzierenden Kraft für die Qualitätsprüfung 147. — Vorkommen und Ursache gefärbter Punkte in Mehl 148. — Beimengung von denaturiertem Mehl zu normalem Mehl 148.
Mehlerzeugnisse, Untersuchung 147.
Menschenhaar, Mikrobestimmung von Cystin 382.
Mentha viridis, Untersuchung 373.
Metalle, Extraktion von Gasen 431.
Methan, Verbrennung über Kupferoxyd 68.
Methanol siehe Methylalkohol.
Methoxyl, Bestimmung in Holz 231.
Methylalkohol, Bestimmung der Acidität 70. — Vorkommen in Trester- und Fruchtbranntweinen 373.
Methylalkoholdampf, Bestimmung in Luft 121.
Methylenblau, käufliches, Verunreinigung 371.
Mikrohärteprüfer für Mineralien 431.
Mikromaßanalyse, Verwendung von Indigocarmin 285.
Mikropyknometer zur Bestimmung der Dichte geringer Flüssigkeitsmengen 116.
Milch, Nachweis, der Dauerpasteurisierung 143; von gewässerter Milch 143. — Bestimmung, kleiner Mengen Kupfer 142; von Stickstoff 435; colorimetrische von Eisen 363, 364.
Milchprodukte, Untersuchung 142.
Milchpulver, colorimetrische Bestimmung von Eisen 364.
Mineralien, Mikrohärteprüfer 431.
Mineralöle, Untersuchung über die Veränderung der analytischen Kennzahlen bei der künstlichen Alterung 458.
Mineralölprodukte, Bestimmung von Paraffin 457.
Minze, grüne (Mentha viridis), Untersuchung 373.
Molybdän, Bestimmung in Pflanzen und Böden 228.
Mononitrotoluol, Bestimmung 437.
Morphin, polarographisches Verhalten 132.
Motor. Untersuchungen über den Verlauf des Verbrennungsvorganges im Motor 458.
Motoreignung von Kraftstoffen, Bestimmung 151.

Nährstoffaufnahme von Waldböden 442.
Nährstoffbedürfnis, Bestimmung im Boden 440, 442, 445.
Nahrungsmittel, Bestimmung von Blei 70.
Naphthalin, Bestimmung, in Steinkohlengas 120; in Geflügelläusepulver 455.
Narcotin, polarographisches Verhalten 132.
Naringin, Gewinnung aus Grapefruitrückständen 372.
Natrium, Mikronachweis mit Pikrinsäure 414. — Polarographische Bestimmung 426. — Mikrobestimmung und Trennung von Kalium 166.
Natriumhypobromitlösungen, Haltbarkeit 432.

Natriumjodid, Bestimmung 461.
Natriumoxyd, Bestimmung in Glas 156.
Nebelbildung bei der Destillation 30.
Nebenprodukte, Bestimmung des Ausbringens bei der Verkokung von Backkohlen 152.
Neigungswaage mit lichtelektrischer Ablesevorrichtung 203.
Neodym, potentiometrische Bestimmung 391.
Nickel, Nachweis im qualitativen Analysengang 49; Mikronachweis mit Pikrinsäure 415.
Niederschlagsbildung, Wesen und Bedeutung des Stimulus 430.
Nieren, Mikronachweis von Quecksilber 294.
Nitramid, Extraktionsmethode bei der Herstellung 46.
Nitrate, Salzwirkung bei der Reduktion 133, 134.
Nitrat-Ion, Prüfung 398.
Nitratstickstoff, Bestimmung in Böden und Pflanzen 449.
Nitrite, Salzwirkung bei der Reduktion 133, 134.
Nitrit-Ion, Prüfung 396.
Nitrotoluol, Bestimmung 437.
Nomogramm zur Berechnung von Gemischen aus metallischem Eisen und Eisenoxyden 186.
Novatophan, Reaktion 376.

Oberflächenspannung, Bestimmung 430.
Obstkonserven, Untersuchung 138.
Obstwein, Formolzahl 139.
Octanzahl von Kraftstoffen, Bestimmung 151.
Öle, Kreis-Reaktion bei ungesättigten fetten Ölen 146. — Bestimmung, von Wasser 457; der Aldehyde 146; fette, Bestimmung des Brechungsvermögens 128. — Untersuchung 143. — Raffinierte und unraffinierte, Unterscheidung 458. — Unterchlorigsäurewert als Fettkonstante 145.
Olefine, Bestimmung in Koksofengas 119.
Organe, Mikronachweis von Quecksilber 294. — Mikrobestimmung, von Blei 301; von Calcium 305; von Brom 313. — Untersuchung auf Veronal 375.
Organische Materialien, mikropolarographische Bestimmung von Mangan 133.
Organische Stoffe, Bestimmung im Boden 448.
Organische Substanzen, Identifizierung durch den Mischschmelzpunkt 429.
Organische Verbindungen, Nachweis von Stickstoff, Phosphor, Schwefel und Halogen 221. — Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff 60, 61, 64, 66, 205, 206, 207, 208, 210, 211, 213, 215; von Sauerstoff 207, 208, 210, 211, 220; von Stickstoff 210, 212, 215, 216, 220, 433, 434, 435, 436; von Schwefel 61, 64, 210, 212, 216, 217, 218, 219, 220 221; von Chlor, Brom und Jod 61, 65, 66, 436. — Vorrichtung zum nachträglichen Zugeben von Säure bei der Bestimmung von Schwefel nach Carius 220.
Orthoklas, Härtegrad 431.
Oxalat-Ion, Prüfung 399.

Parachor von Kohlenwasserstoffen 151.
Paraffine, Bestimmung, in Koksofengas 119; in Mineralölprodukten 457.
Pastillen, Bestimmung von Schwefel 221.
Pektin, Gewinnung aus Grapefruitrückständen 372.
Pektolytische Kraft von Filtrationsenzymen, Bestimmung 140.
Pentosen, freie und gebundene, Mikrobestimmung 319.
Perchlorat-Ion, Prüfung 407.
Perchlorsäure siehe Überchlorsäure.
Permanganat, Untersuchung des Reaktionsverlaufs bei der Reduktion mit Oxalsäure in saurer Lösung 137.
Permanganatlösungen, Bestimmung des Titers mit Indigocarminlösungen 286.
Pflanze, Bestimmung, des Phytinphosphors 224; von Chlorophyll 225; von Molybdän 228; des Nitratstickstoffs 449.
Pflanzenchemie 291.
Pflanzengewebe, Bestimmung von Ammoniak- und Amidstickstoff 157.
Pflanzenmaterialien, Bestimmung, von Arsen 224; von Phosphor 224; von Chlorophyll 225; von Aluminium 226; Mikrobestimmung von Zink 291.

Pharmazeutische Spezialitäten, Bestimmung von Jod 462.
Phosphat-Ion, Prüfung 401.
Phosphor, Nachweis in organischen Verbindungen 221; gelber, elektroskopischer Nachweis neben Tetraphosphortrisulfid 432. — Bestimmung, im Harn 80; in Futtermitteln und Früchten 80; in Kondensmilch 142; in Getreide und Samen 224; Mikrobestimmung in biologischem Material 308.
Phosphorsäure, Bestimmung, durch Wägung des Molybdänniederschlags 161; im Boden 445; assimilierbare, Bestimmung in Präzipitaten 73.
Phosphorsäurebedürftigkeit, Bestimmung im Boden 438, 440, 441, 443. 444, 445.
Phytinphosphor, Bestimmung in der Pflanze 224.
Pikrinsäure, Anwendung in der qualitativen mikrochemischen Analyse 411, 445.
Plasma, Mikrobestimmung, von Calcium 303; von Rhodan 315; von Cholesterin 319.
Plastizität von Backkohlen, Messung im Erweichungszustand 76.
Platin-Nickel als bimetallisches Elektrodenpaar für elektrometrische Titrationen 429.
Platin-Thermoelemente 424.
Polarisation, molare, Formeln 129.
Polarographie 129, 424. — Apparatur zu mikropolarographischen Untersuchungen 135.
Polyhalogenderivate, Identifizierung durch den Mischschmelzpunkt 429.
Polypeptidasen, Mikronachweis 383.
Poren, offene und geschlossene, Bestimmung in Schamottekörnern 154.
Porosität fester und halbfester Stoffe, Gerät zur Bestimmung 201.
Potentiometrische Untersuchungen 424. — Mittels mehrerer in Serie geschalteter Elektrodenpaare 338.
Präzipitate, Bestimmung der assimilierbaren Phosphorsäure 73.
Praseodym, potentiometrische Bestimmung 391.
Probenahme von Kohlen, Bestimmung des Probegewichts 152.
Produkte, technische, Kaliumgehalt 446.
Proteine, refraktometrische Bestimmung im Serum 159; Mikrobestimmung von Cystin und Cystein in Hydrolysaten von Proteinen 381.
Pyknometer 117.
Pyridin, Bestimmung in verdünnter Lösung 68.
Pyrometer, thermoelektrische 205.

Quarz, Härtegrad 431.
Quarzite, Bestimmung der Kieselsäure durch Abrauchen mit Fluorwasserstoffsäure 100.
Quecksilber, Mikronachweis, mit Pikrinsäure 416; in Gedärmen, Herz oder Nieren von Kaninchen 294. — Bestimmung, mit Zinnamalgam 177; in kyanisiertem Holz 235.

Raman-Effekt, Verwendung in der analytischen Chemie 199.
Ranzidität von Mehl, Grieß und Teigwaren, Bestimmung 147.
Rauchgase, Bestimmung, der Kohlensäure 118; der brennbaren Anteile 121; der Mengen und deren Wärmeinhalten aus festen Brennstoffen 76.
Refraktion, molare, Formeln 129.
Rhenium, polarographische Bestimmung 425.
Rhodan, Mikrobestimmung in biologischen Flüssigkeiten 315.
Rhodanid, Prüfung 402, 406.
Rhodanzahl, Bestimmung 146.
Ricinusöl, Mikrobestimmung der Säurezahl 269. — Meßcylinder zur Bestimmung der Säurezahl 273. — Jodzahlschnellmethode 145.
Roggen, Bestimmung des Phytinphosphors 225.
Rohfaser. Beziehungen zwischen Zellmembran und Rohfaser bei pflanzlichen Lebensmitteln 71.
Rohmaterialien von Thermoelementen, Prüfung 423.
Rosenöl, bulgarisches, Analyse 147.
Rückflußregler für fraktionierte Laboratoriumsdestillation von Gemischen 201.
Rumkonfekt, Beurteilung 139.

Saccharin, Mikronachweis 294. — Elektrolytische Reduktion 131.
Säuregrad, Bestimmung in Jodtinktur 79.

Säurezahl von Ricinusöl, Mikrobestimmung 269. — Meßcylinder für die Bestimmung in Ricinusöl 273.
Salben, pharmazeutische, Bestimmung von Schwefel 221.
Salpeter, interferometrische Bestimmung in Schwarzpulver 409.
Salzkrystalle, innere Adsorption 85.
Salzkrystallsystem mit stöchiometrischer Zusammensetzung, Darstellung durch Umkrystallisieren 85.
Samarium, potentiometrische Bestimmung 391.
Saphir, Härtegrad 431.
Sauerstoff, Bestimmung, von in 1 *ccm* Wasser gelösten Sauerstoff 370; im Stahl 50; in festen Heizstoffen 154; in organischen Verbindungen 207, 208, 210, 211, 220.
Schamotte, Untersuchung 154.
Schamottekörner, Bestimmung der offenen und geschlossenen Poren 154.
Scherben, keramische, Gerät zur Bestimmung des Volumgewichts 420.
Schilddrüse, Mikrobestimmung von Brom und Jod 315.
Schilddrüsenpulver, Bestimmung von Thyroxin-Jod 464.
Schlämmanalyse von Böden, Vorbehandlung 453.
Schlafmittelpräparate, Untersuchung 374.
Schlammuntersuchung 72.
Schmelzpunkt, Bestimmung 46, 47; — Apparat aus Kupfer zur Schmelzpunktsbestimmung 46. — Einfluß der Oxydationsstufe von Eisen in Brennstoffaschen bei der Bestimmung 77. — Gerät zur Bestimmung 203.
Schmiermittel, Prüfung 458.
Schmieröle, Gerät zur Prüfung der thermischen Widerstandsfähigkeit 458.
Schwarzpulver, interferometrische Bestimmung von Salpeter 409.
Schwebestoffe, Bestimmung im Belebtschlamm 72.
Schwefel, Bestimmung, in pharmazeutischen Salben und Pastillen 221; in Legierungen 11; in Gummimischungen 11; in organischen Verbindungen 61, 64, 210, 212, 216, 217, 218, 219, 220, 221. — Vorrichtung zum nachträglichen Zugeben von Säure bei der Bestimmung nach Carius 220.
Schwefeldioxyd, Bestimmung im Generatorgas 123.
Schwefelwasserstoff, Bestimmung, in Kanalgasen 122; im Generatorgas 123. — Prüfung 396. — Gerät zur Herstellung größerer Mengen 203.
Schwelgas, ungereinigtes, nicht entteertes, Untersuchung 123.
Seeschlamm, Verhalten und analytische Behandlungsweise 455.
Selenige Säure, polarographische Bestimmung 133.
Selenit, Härtegrad 431.
Selenocyanide, konduktometrische Bestimmung 111.
Serum, refraktometrische Bestimmung der Proteine 159; Mikrobestimmung, von Calcium 303; von Ammonium 306; von Kalium 307; von Rhodan 315; von Cholesterin 319; von Cystin 382.
Serumalbumin, Mikrobestimmung von Cystin 382.
Serumglobulin, Mikrobestimmung von Cystin 382.
Sikospezialtopf zur Herstellung von sterilem, destillierten Wasser 43.
Silber, Mikronachweis mit Pikrinsäure 416. — Bestimmung mit Zinnamalgam 179.
Silicium, Bestimmung im Ferrosilicium 51.
Sirupe, Bestimmung der Glucose 139; pharmazeutische, Bestimmung des Brechungsvermögens 128.
Spektralanalyse, quantitative 352. — Brauchbarkeit und Zuverlässigkeit 353.
Spezialitäten, pharmazeutische, Bestimmung von Jod 462.
Spezifisches Gewicht, von festen Körpern, Bestimmung 117. — Fehlermöglichkeiten bei der Bestimmung von Gasen 125. — Apparatur zur Bestimmung von Flüssigkeiten 108.
Spirituosen, Physiologie des Geschmacks und Geruchs 141.
Spritzrückstände, Bestimmung von Blei 70.
Stärke, Bestimmung 148; des alkalilabilen Wertes 149.
Stärkeprodukte, Bestimmung des alkali-labilen Wertes 149.
Stahl, Bestimmung von Sauerstoff 50.

Staub, Bestimmung in Heißgas 123.
Steinkohlen, südafrikanische, Ausgasungsergebnisse bei der Verkokung 76.
Steinkohlengas, Bestimmung von Naphthalin 120.
Stickstoff, Nachweis, in Edelgasen 126; in organischen Verbindungen 221. — Bestimmung, in organischen Verbindungen 210, 212, 215, 216, 220, 433, 434, 435, 436. — Apparat zur Bestimmung des Gesamt- und Reststickstoffs nach Kjeldahl im Blut 310.
Stimulus, Wesen und Bedeutung bei der Niederschlagsbildung 430.
Stoffe, organische, Bestimmung im Boden 448. — Feste, Gerät zur Bestimmung der Dichte und der Porosität 201.
Straßenbaustoffe 72.
Stroh, Hydrolyse 230.
Stromspannungskurven bei kleinen Anoden 135.
Strontium, Nachweis im qualitativen Analysengang 50; Mikronachweis mit Pikrinsäure 415.
Stuhl, Mikrobestimmung von Blei 301.
Substanzen, organische, Identifizierung durch den Mischschmelzpunkt 429.
Sulfat, Titration mit Bariumchloridlösung und Natriumrhodizonat als Tüpfelindikator 18. — Fällungstitration mit Barium- und Blei-Ionen 428.
Sulfat-Ion, Prüfung 399.
Sulfit, mikrojodatometrische Bestimmung 285.
Sulfit-Ion, Prüfung 396.
Systeme, flüssige, Extraktionsgerät für die Extraktion 202.

Tabak, Bestimmung von Cyanwasserstoff 374.
Talk, Härtegrad 431.
Tartrat-Ion, Prüfung 399, 402.
Tee, Analyse von grünem Tee 371.
Teer, Bestimmung in Heißgas 123.
Teigwaren, Bestimmung der Ranzidität 147.
Tellurige Säure, polarographische Bestimmung 133.
Textilveredlung, Anwendung der Analysenquarzlampe 128.
Theobromin, Unterscheidung von Coffein 298. — Krystallform und Brechungsindex 297.
Thermoelemente, Prüfung 423. — Verwendung von Chromel und Alumel als Baustoffe 424. — Eichtabellen für Chromel-Alumel-Thermoelemente 424.
Thermoregulatoren 47, 423.
Thermostat für Temperaturen von 5—20° 423.
Thiosulfat-Ion, Prüfung 396.
Thyroxin-Jod, Bestimmung im Schilddrüsenpulver 464.
Tiegelverkokung, Einfluß der Verkokungsbedingungen auf die Ausbeute an flüchtigen Bestandteilen 153.
Tierische Gewebe, Mikrobestimmung, von Magnesium 302; von Calcium 302; von Brom 315; von Jod 315.
Tiermaterial, photo- und nephelometrische Bestimmungsmethoden 302.
Tinkturen, Bestimmung des Brechungsvermögens 128. — Wertbestimmung 464.
Titan, Reaktion mit Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung 432. — Colorimetrische Bestimmung in Gegenwart von Bromverbindungen 408.
Titrationen, polarometrische 427. — Elektrometrische, Verwendung von Platin-Nickel-Elektroden als bimetallisches Elektrodenpaar 429.
Ton, Bestimmung der Trockenschwindung, Brennschwindung und Totalschwindung 156.
Topas, Härtegrad 431.
Torpedoregulator 423.
Torsionsviscosimeter 136.
Totalschwindung von Ton, Bestimmung 156.
Traubenwein, Formolzahl 139.
Tresterbranntwein, Vorkommen von Methylalkohol 373.
Trichter für die Schnellfiltration von Flüssigkeiten bei Unterdruck durch Filtrierpapier 44.
Trockenäpfel, Bestimmung von Wasser 138.
Trockenschwindung von Ton, Bestimmung 156.

Überchlorsäure, Explosionsgefahr 385. — Verhalten bei analytischen Arbeiten 8, 387.

Ultrachromatographische Adsorptionsanalyse 45.
Universalebullioskop 420.
Universalindikatoren 187.
Unquentum Kalii jodati, Bestimmung von Kaliumjodid 463.
Unterchlorigsäurewert, Fettkonstante 145.
Urease, Mikronachweis 383.

Vegetabilien, Bestimmung kleiner Mengen Aluminium 226.
Verbindungen, organische, Nachweis von Stickstoff, Phosphor, Schwefel und Halogen 221. — Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff 58, 60, 61, 64, 66, 205, 206, 207, 208, 210, 211, 213, 215; von Sauerstoff 207, 208, 210, 211, 220; von Stickstoff 210, 212, 215, 216, 220, 433, 434, 435, 436; von Schwefel 61, 64, 210, 212, 216, 217, 218, 219, 220, 221; von Halogen 61, 65, 66, 436. — Vorrichtung zum nachträglichen Zugeben von Säure bei der Bestimmung von Schwefel nach Carius 220.
Verbrennungsvorgang im Motor, Untersuchung über den Verlauf 458.
Verchromung 223.
Verdampfungsgeschwindigkeit, volumetrische Bestimmung 429.
Vergasungsgeschwindigkeit von Calciumcarbid, Bestimmung 223.
Verkokung von Backkohlen, Bestimmung des Ausbringens an Koks, Gas und Nebenprodukten 152. — Ausgasungsergebnisse bei der Verkokung südafrikanischer Steinkohlen 76.
Verkokungsbedingungen, Einfluß auf die Ausbeute an flüchtigen Bestandteilen bei der Tiegelverkokung 153.
Veronal, Reaktion 376. — Bestimmung 374; neben sauren Substanzen durch Titration bei der Untersuchung von Organen 375; neben Luminal 375.
Veronalnatrium, Bestimmung 374.
Verzuckerungskraft von Malzdiastase, Bestimmung 149.
Viscosität, Messung 136. — Gerät zur Messung von Flüssigkeiten bei hohen Drucken 136. — Bedeutung der Oberflächenspannung bei der Bestimmung mit verschiedenen Meßgeräten 137.
Vitamin C, Bestimmung 373.
Voith, Stauber-Kompressor zur Herstellung staub- und ölfreier Druckluft 204.
Volumgewicht von festen Körpern, Gerät zur Bestimmung 420.

Wärmeinhalt von Rauchgasmengen aus festen Brennstoffen, Berechnungsformeln 76.
Wärmeregler aus Glas mit Quecksilberfüllung 423.
Wärmetönung von Böden, Bestimmung 447.
Waldböden, Nährstoffaufnahme 442. — Untersuchung 446.
Wasser, Ermittlung der Angriffslust (Aggressivität) 321. — Bestimmung, von freiem Chlor mit Dimethyl-p-phenylendiamin 1; von Calcium und Magnesium 369; von Sauerstoff 370; von Chlorid 371; von Chloramin 371; von Fluor 370; in Heißgas 123; in Trockenäpfeln 138; in Ölen 457. — Destilliertes, Geräte zur Herstellung 43, 44. — Klinische Bedeutung von Fluorspuren 370. — Einheitsverfahren und Normung bei der Untersuchung 369.
Wasser-Alkohol-Gemische, Bestimmung des Brechungsvermögens 128.
Wasserdampf, Bestimmung, der Dichte 118; in Gasen 118.
Wasserstoff, Bestimmung, in organischen, leicht flüchtigen oder explosiven Flüssigkeiten 57; in organischen Verbindungen 58, 60, 61, 64, 205, 206, 207, 208, 210, 211, 213, 215. — Heizgranate aus Duranglas für die Bestimmung 215.
Wasserstoffüberspannung, Erniedrigung durch Chinin 132.
Wein, Formolzahl zur Beurteilung 139.
Weinbrandkonfekt, Beurteilung 139.
Weinsäure, Bestimmung in Apfelwein 373.
Weizen, Bestimmung, von Cyanwasserstoff 374; des Phytinphosphors 225.
Widerstandsfähigkeit von Schmierölen, Gerät zur Prüfung 458.
Wismut, Mikronachweis 278. — Mikrobestimmung in biologischen Materialien 301. — Trennung von Cadmium 14.
Woodmetall, Analyse 17.

Yttrium, potentiometrische Bestimmung 391.

Zellmembran. Beziehungen zwischen Zellmembran und Rohfaser bei pflanzlichen Lebensmitteln 71.

Zichorie, Bestimmung in Kaffeemischungen 371.

Ziegenbutter, Bariumwert 144.

Zink, Nachweis im qualitativen Analysengang 49; Mikronachweis mit Pikrinsäure 416. — Nachweis und Bestimmung, kleiner Mengen 241; neben anderen Elementen 266. — Bestimmung, mittels Adsorptionsindikators 92; metallisches, Bestimmung von Cadmium 34; Mikrobestimmung, mit Chinaldinsäure 284; in Pflanzenmaterial 291.

Zinkkonzentrate, Bestimmung von Cadmium 34.

Zinn$_{IV}$, Bestimmung mit Zinnamalgam 177.

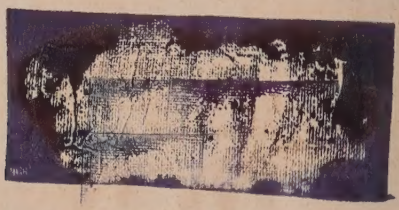
Zinnamalgam, Anwendung in der chemischen Analyse 175.

Zinn$_{II}$-chlorid, mikrojodatometrische Bestimmung 285.

Zuckergemische, Bestimmung von Glucose, Maltose und Dextrin 328.

Zuckerlösungen, Bestimmung des Brechungsvermögens 128.

Zündtemperatur fester Brennstoffe, Schnellbestimmung 77.

Zymase, Mikronachweis 383.

HG